

Sauerstoffaustausch polykristalliner kathodenzerstäubter Indiumoxid-Dünnschichten

**Volumen-, Oberflächen-
und Grenzflächeneigenschaften**

vom Fachbereich
Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des Akademischen Grades
des Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

von

Dipl.-Ing. M. Sc. André Wachau

geboren in Offenbach am Main

Darmstadt 2015

Stand: 11. März 2015

Dekan: Prof. Dr. Dr. h. c. Ralf Riedel

Referent: Apl. Prof. Dr. A. Klein

Korreferent: Prof. Dr. H. von Seggern

Tag der Einreichung: 16. Dezember 2013

Tag der Disputation: 29. April 2014

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
I. Grundlagen und Experimentelle Vorgehensweise	
2. Materialien	7
2.1. In ₂ O ₃	7
2.1.1. Kristallstruktur	7
2.1.2. Elektronische Struktur	8
2.1.3. Defektstruktur und Dotierung	9
2.2. Al ₂ O ₃	15
2.2.1. Kristallstruktur	15
2.2.2. Elektronische Struktur	17
2.2.3. Defektstruktur	19
3. Ausbildung von Vorzugsorientierungen in dünnen Schichten	21
4. Experimentelle Methodik	25
4.1. Magnetron-Kathodenzerstäubung	25
4.2. Atomlagendeposition	33
4.3. Photoelektronenspektroskopie	33
4.4. Röntgenbeugung	39
4.4.1. Bragg'sche-Gleichung	39
4.4.2. Intensität eines Bragg-Reflexes	40
4.4.3. Beugungsgeometrien	42
4.4.4. Intensitätskorrekturen	45
4.5. Elektrische Messungen	47
4.5.1. Vier-Punkt-Messung	48
4.5.2. Hall-Effekt	48
4.5.3. van der Pauw-Methode	49
4.5.4. Fehlerquellen	51
5. Apparatives	53
5.1. Ober- und Grenzflächenanalyse	53
5.2. Probenpräparation	54
5.3. Hochdruck-Photoelektronenspektroskopie	56

5.4.	Röntgenbeugung	57
6.	Konzeption und Aufbau experimenteller Apparaturen	59
6.1.	Depositionskammer mit Möglichkeit zu <i>in situ</i> Leitfähigkeitsmessungen	60
6.1.1.	Depositionskammer	61
6.1.2.	Probenhalter	63
6.2.	Hall-Effekt-Messplatz	65
6.3.	Leitfähigkeitsmessplatz (Atmosphärendruck)	66
6.4.	Leitfähigkeitsmessplatz (niedrige Drücke)	69
6.5.	Elektrische Messtechnik und Messprogramme	73
6.5.1.	Messablauf und Berechnung	73
6.5.2.	Elektrische Messtechnik	75
6.5.3.	Messprogramme	81
II.	Unbedeckte Oberflächen	
7.	In₂O₃- und SnO₂-Oberflächen	85
7.1.	In ₂ O ₃ -Oberflächen	85
7.1.1.	Struktur, Stabilität und Ionisationspotentiale	86
7.1.2.	Oberflächenpotentiale epitaktischer Schichten	89
7.1.3.	Oberflächenpotentiale polykristalliner Proben	94
7.2.	SnO ₂ -Oberflächen	97
7.2.1.	Ausgangssituation	97
7.2.2.	Sauerstoffadsorption	101
7.3.	Zusammenfassung	103
8.	Sauerstoffaustausch unbedeckter Oberflächen	107
8.1.	Leitfähigkeitsrelaxation von undotiertem In ₂ O ₃	108
8.1.1.	Messung unter Atmosphärendruck	108
8.1.2.	Messungen bei niedrigen Drücken	109
8.1.3.	Kinetik	111
8.1.4.	Oberflächeneffekte	114
8.1.5.	Dotierung mit Wasserstoff	118
8.1.6.	Zusammenfassung und Diskussion	121
8.2.	Leitfähigkeitsrelaxation von Sn-dotiertem In ₂ O ₃	124
8.2.1.	Messung unter Atmosphärendruck	124
8.2.2.	Messungen bei niedrigen Drücken	126
8.2.3.	Relaxation epitaktischer ITO-Schichten	127
8.2.4.	Kinetik	129
8.2.5.	Hall-Effekt-Messungen	131
8.2.6.	Oberflächeneffekte	133

8.2.7. Zusammenfassung und Diskussion	135
8.3. Fazit	137
9. Struktur	139
9.1. In_2O_3 -Schichten auf MgO-Einkristallen	139
9.2. polykristalline ITO-Schichten	146
9.2.1. reduzierte ITO-Schichten	146
9.2.2. oxidierte ITO-Schichten	150
9.2.3. Messungen der Textur	152
9.3. Diskussion und Zusammenfassung	156
 III. Bedeckte Oberflächen	
10. ITO/Al_2O_3-Grenzflächen	163
10.1. Kathodenzerstäubte Deckschicht	163
10.2. Atomlagendeposition der Deckschicht	168
10.3. Zusammenfassung und Diskussion	173
11. Sauerstoffaustausch bedeckter Oberflächen	179
11.1. Photoelektronenspektroskopie bei hohen Drücken	179
11.2. Leitfähigkeitsrelaxationen von ITO/ Al_2O_3 -Schichten	182
11.3. Zusammenfassung und Diskussion	183
12. Zusammenfassung	189
Literaturverzeichnis	I
A. Probenübersicht	XXIII
B. Zusätzliche Leitfähigkeits-Relaxationen	XXVII
C. Zusätzliche Diffraktogramme	XXIX
Danksagung	XXXI
Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge	XXXIII
Eidestattliche Erklärung	XXXVII

1. Einleitung

Transparente leitfähige Oxide (TCO¹) stellen aufgrund ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften bedeutende Materialsysteme für eine Vielzahl technologischer Anwendungen dar [1, 2]. So werden TCOs z. B. als Elektroden für Dünnschicht-Transistoren (TFT²), organische Leuchtdioden (OLED³) und Solarzellen eingesetzt [2–5]. Als funktionelle Schichten in Gassensoren und elektrochromen Fenstern sowie als Wärmedämmschichten, antistatische Beschichtungen und Katalysatoren finden TCOs weitere große Anwendungsgebiete [6–10].

Die elektronischen Eigenschaften transparenter leitfähiger Oxide werden neben der Dotierung mit Fremdatomen maßgeblich durch intrinsische Punktdefekte bestimmt. Veränderungen der Defektkonzentrationen durch den Ein- und Ausbau von Sauerstoff in das bzw. aus dem Gitter können z. B. die elektrische Leitfähigkeit stark beeinflussen. Neben den Volumeneigenschaften können auch die Oberflächenpotentiale der TCOs in Abhängigkeit der Zusammensetzung stark variieren [4, 5]. Die Auslegung von elektronischen Bauteilen erfordert die gezielte Einstellung dieser Eigenschaften und in der Konsequenz deren ausreichende Stabilität, um der Degradation vorzubeugen. Somit ist ein Verständnis für die am Sauerstoffaustausch beteiligten Prozesse essentiell.

Das Funktionsprinzip von SnO₂-Gassensoren beruht z. B. auf Leitfähigkeitsänderungen, welche einem schnellen Ladungstransfer zwischen Halbleiteroberfläche und adsorbierten Sauerstoffspezies zugeschrieben wird (Modifikation der Oberflächenbandverbiegung und Korngrenzbarrieren) [8, 11–13]. Allerdings zeigen diese sogenannten Taguchi-Gassensoren auf längeren Zeitskalen eine Drift, die aus technologischer Sicht problematisch ist und anderen Ursprung haben muss. Als Ursache wird u. a. die chemische Diffusion von Sauerstoff und die damit einhergehende Änderung der Ladungsträgerkonzentration im Volumen des Halbleiters diskutiert [14, 15].

Ein weiteres Beispiel für die Notwendigkeit eines Verständnis der Sauerstoff-Diffusions- und Austausch-Prozesse transparenter leitfähiger Oxide ist die elektrische Ermüdung organischer Leuchtdioden. In diesen Bauteilen werden häufig Elektroden aus Zinn dotiertem Indiumoxid (ITO⁴) eingesetzt. Neben weiteren Degradationsmechanismen, wie

¹engl.: *transparent conductive oxide*

²engl.: *thin film transistor*

³engl.: *organic light emitting diode*

⁴engl.: *indium tin oxide*

z. B. der Auslagerung von Indium aus der ITO-Elektrode [16–18], wird auch die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass Sauerstoff aus dem ITO die angrenzende organische Schicht oxidiert [19–21].

Schließlich sei noch beispielhaft die heterogene Katalyse von Kohlenwasserstoffen mittels TCOs wie ZnO und SnO₂ genannt. Es wird angenommen, dass die Oxidation entsprechend dem Mars-van Krevelen-Mechanismus durch Bereitstellung von Gittersauerstoff des Oxids abläuft [22]. Die Reoxidation des Katalysators erfolgt anschließend aus der Gasphase. Von entscheidender Bedeutung für die beiden Teilreaktionen ist die relative Lage von Fermi-Niveau und Bändern des Halbleiters zu den Redoxpotentialen der Moleküle [22]. Nur wenn ein Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Katalysator möglich ist, kann Sauerstoff aus dem Gitter ausgebaut werden. In gleicher Weise ist auch ein Ladungstransfer Voraussetzung für die Regeneration der Oxidoberfläche. Änderungen der Oberflächenzusammensetzung können jedoch die Oberflächenpotentiale deutlich beeinflussen und somit die Anpassung der Energieniveaus.

Vor diesem Hintergrund stellt Indiumoxid (In₂O₃) ein interessantes Modellsystem dar. Zunächst ist vor allem das mit Zinn dotierte Material über den Einsatz in OLEDs hinaus von besonderer technischer Bedeutung. Zudem verfügt ITO durch den Einbau hoher Konzentrationen an interstitiellem Sauerstoff über eine einzigartige Defektstruktur und ermöglicht eine gegenüber anderen TCOs schnelle Sauerstoffdiffusion [23]. Außerdem bietet das Material im dotierten und undotierten Zustand die Möglichkeit großer Variationen des Fermi-Niveaus und der Oberflächenpotentiale und ist damit besonders geeignet den Einfluss dieser Größen, auf den Sauerstoffaustausch zu untersuchen.

Ausgangspunkt dieser Arbeit waren die Untersuchungen an In₂O₃ und ITO von Gassenbauer [24–27] und Harvey [28, 29] im Fachgebiet Oberflächenforschung, die einen Fokus auf den elektronischen Oberflächeneigenschaften polykristalliner Schichten hatten. Eine bis dahin unbeantwortete Frage war die Abhängigkeit der Oberflächenpotentiale von der Orientierung und Terminierung der Kristalloberflächen. Hierzu wurden in Zusammenarbeit mit Hohmann [30] erstmals die Oberflächenpotentiale an epitaktischen In₂O₃-Schichten bestimmt. Die Ergebnisse werden in Zusammenhang mit den im Fachgebiet Oberflächenforschung gewonnenen Daten an polykristallinen Schichten [31] sowie vor dem Hintergrund von DFT-Rechnungen diskutiert, die parallel im Fachgebiet Materialmodellierung von Ágoston [23, 30] durchgeführt wurden.

Mit Blick auf die Kinetik des Sauerstoffaustauschs von In₂O₃ und ITO waren nur wenige Daten in der Literatur verfügbar [27, 32–34]. Aufbauend auf ersten Hochdruck-XPS-Messungen von Gassenbauer *et al.* [24, 27] war es deshalb Ziel dieser Arbeit, die Sauerstoffdiffusion und die Austauschreaktionen an In₂O₃- und ITO-Oberflächen näher zu untersuchen. Geeignete Methoden waren jedoch zu Beginn dieser Arbeit noch nicht im Fachgebiet Oberflächenforschung etabliert. Die Konzeption und der Aufbau von Messsystemen war somit zentraler Bestandteil. Gewählt wurde die zeitabhängige Aufzeichnung

der Leitfähigkeit und Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks und der Temperatur, die es erlaubt die Kinetik, als auch die Defektchemie oxidischer Materialien zu untersuchen. Ausgangspunkt für die Untersuchungen in Darmstadt waren Messungen von Körber [35] an der Northwestern University, Evanston (USA), die im Zusammenhang diskutiert werden und die ersten Diffusionsmessungen an dünnen In_2O_3 - und ITO-Schichten darstellen.

Eine methodische Ergänzung zur Charakterisierung der elektronischen Oberflächeneigenschaften erfolgte mittels Photoelektronenspektroskopie unter UHV-Bedingungen und erhöhten Drücken. Die Kombination aus Volumen- und Oberflächensensitiven Methoden erlaubte es den Zusammenhang zwischen Sauerstoffaustausch und Oberflächenpotentialen zu untersuchen. Durch die Wahl der Magnetron-Kathodenzerstäubung und der Atomlagendeposition zur Präparation dünner Schichten war es zudem möglich die Probeneigenschaften in einem weiten Bereich zu variieren und die Oberflächen durch das Aufbringen dünnster Deckschichten gezielt zu modifizieren. Durch diesen Ansatz war es möglich ein Modell für den Einfluss von Austrittsarbeit des Festkörpers und Elektronenaffinität der Adsorbate auf den Sauerstoffaustausch vorzuschlagen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei Teile. Einführend werden einige Grundlagen zu den untersuchten Materialien und den verwendeten Messmethoden beschrieben. Ein eigenes Kapitel widmet sich der Beschreibung der aufgebauten Messsysteme zur Untersuchung des Sauerstoffaustauschs. Im zweiten Teil der Arbeit stehen die an unbedeckten In_2O_3 - und ITO-Schichten gewonnen Ergebnisse im Vordergrund. Hierbei werden neben den elektronischen Oberflächeneigenschaften und Messungen der Kinetik des Sauerstoffaustauschs auch strukturelle Untersuchungen vorgestellt. Der letzte Teil befasst sich mit der Modifikation von ITO-Oberflächen und den Auswirkungen auf die Sauerstoffaustauschreaktionen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen der zweiten Förderperiode des Sonderforschungsbereichs 595 „Elektrische Ermüdung in Funktionswerkstoffen“ durchgeführt.

Teil I.

Grundlagen und Experimentelle Vorgehensweise

2. Materialien

2.1. In_2O_3

2.1.1. Kristallstruktur

Es sind drei Modifikationen des In_2O_3 bekannt. Neben der Hochtemperaturphase, der rhomboedrischen Korund-Struktur (Raumgruppe $R\bar{3}c$) und einer metastabilen perovskitähnlichen Struktur ist vor allem die unter Umgebungsbedingungen thermodynamisch stabile kubische Bixbyit-Struktur (Raumgruppe $Ia\bar{3}$; Gitterkonstante $a = 10,115 \text{ \AA}$ [36]) von Bedeutung (siehe Abbildung 2.1). Die Einheitszelle kann von der Calciumfluorid-Struktur durch Teilbesetzung der Anionenplätze und Verzerrung eines $2 \times 2 \times 2$ -Gitters abgeleitet werden. Im Vergleich zu dieser idealen Superzelle des CaF_2 gibt es nur 48 Sauerstoffatome auf dem Anionengitter der Einheitszelle des In_2O_3 . Je $\{001\}$ -Ebene finden sich dann 4 der 12 resultierenden strukturellen Leerstellen. Aufgrund der Verzerrung verteilen sich die 32 Indiumatome in der Einheitszelle auf zwei kristallographisch unterschiedliche Positionen. Acht In-Atome besetzen symmetrisch koordinierte In-b-Plätze, während die übrigen 24 Atome auf stark asymmetrisch koordinierten In-d-Positionen zu finden sind.

Entlang der $\langle 001 \rangle$ -Richtungen resultieren zwei unterschiedliche Indiumebenen und eine Sauerstoffebene. Die beiden Indiumebenen unterscheiden sich dabei in der Anzahl an In-b- und In-d-Plätzen. Während die eine Indiumlage nur In-d-Plätze aufweist (D-Lage), finden sich in der Anderen beide Indiumplätze (M-Layer).

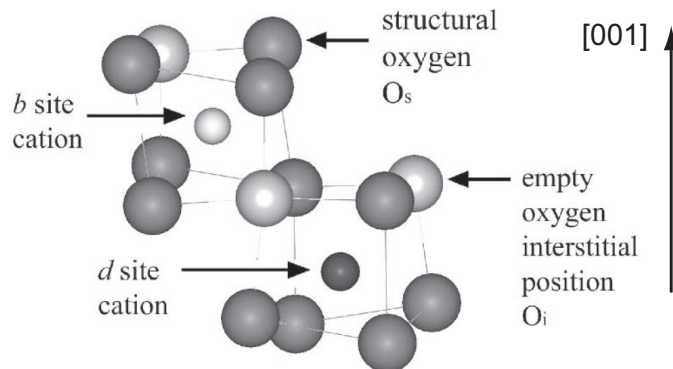
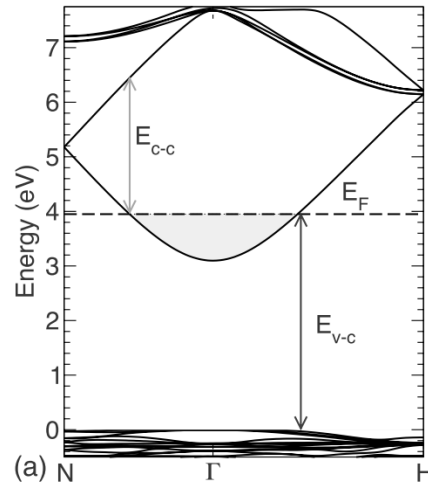


Abbildung 2.1.: Ausschnitt aus der Bixbyit Struktur des In_2O_3 (Reprinted with permission from [37]. Copyright 2004, AIP Publishing LLC.).

Abbildung 2.2: Elektronische Bandstruktur von In_2O_3 berechnet mittels DFT unter Verwendung von Hybridfunktionalen (HSE03) (Reprinted with permission from [43]. Copyright 2008 by the American Physical Society.). Markiert sind mögliche optische Übergänge zwischen Valenz- und Leitungsband (E_{v-c}) und zwischen verschiedenen Leitungsbändern (E_{c-c}).



2.1.2. Elektronische Struktur

Als transparentes leitfähiges Oxid (TCO¹) zählt In_2O_3 zur Klasse der Halbleiter. Trotz des verbreiteten Einsatz als Elektrodenmaterial für LCD-Bildschirme, Leuchtdioden und Solarzellen sowie in der Gassensorik wurden grundlegende Fragen der elektronischen Struktur erst vor kurzem geklärt. Gegenstand einer Vielzahl wissenschaftlicher Arbeiten war die Frage nach der Größe und dem Typ der Bandlücke [24, 26, 38–44]. Ausgangspunkt war zum einen die Beobachtung einer schwachen Absorption bei niedrigeren Energien gegenüber der Hauptabsorption, die einer indirekten Bandlücke zugeschrieben wurde [38] und zum anderen die Bestimmung unterschiedlicher Werte für die Bandlücke mittels optischer [38] bzw. spektroskopischer Methoden [24, 26].

Walsh *et al.* [42] haben erstmals darauf hingewiesen, dass elektrische Dipolübergänge zwischen Valenz- und Leitungsband am Γ -Punkt bis 0,8 eV unterhalb des Valenzbandmaximums verboten sind und optische Messungen der Bandlücke an dünnen Schichten ihre Größe folglich überschätzen. Somit konnten die Abweichungen optischer [38] bzw. spektroskopischer Methoden [24, 26] plausibilisiert und der Widerspruch zwischen DFT-Rechnungen [39–41], die eine direkte Bandlücke voraussagen und der Hypothese einer indirekten Bandlücke [38] aufgelöst werden. Ebenso wurde die Erklärung der Abweichungen zwischen optischen und spektroskopischen Messungen durch eine Verarmungsrandschicht [24, 26] korrigiert.

Ein Ausschnitt der Bandstruktur des In_2O_3 ist in Abbildung 2.2 zu sehen. Während das Valenzbandmaximum kaum Dispersion aufweist, zeigt das Leitungsbandminimum einen fast parabolischen Verlauf. Die fundamentale Bandlücke hat ihr Minimum am Γ -Punkt und ist direkter Natur. Wie bereits erwähnt, zeigen theoretische Untersuchungen [42], dass starke Absorption erst 0,8 eV unterhalb des Valenzbandmaximums einsetzt. Ausgehend von einer minimalen optischen Bandlücke von 3,75 eV ergibt sich somit ein oberes

¹engl.: *transparent conductive oxide*

Limit für die Bandlücke von 2,9 eV, welches durch XPS-Messungen mit sehr hoher Anregungsenergie (und folglich geringer Oberflächenempfindlichkeit) bestätigt wurde [42]. Ein unteres Limit von 2,6 eV für die Bandlücke lässt sich aus ARPES-Messungen an Einkristallen ableiten [44]. Der detaillierte Vergleich berechneter Zustandsdichten mit PES-Daten weist jedoch darauf hin, dass die Bindungsenergie des Valenzbandmaximums durch lineare Extrapolation der niederenergetischen Flanke der Spektren aufgrund der experimentellen Verbreiterung unterschätzt wird [45]. Dem entsprechend liegt der von King *et al.* [45] bestimmte Wert für die Bandlücke mit 2,93 eV höher.

Das Valenzband leitet sich hauptsächlich von O 2p-Zuständen ab, wobei zu geringem Anteil auch In 4d-Zustände zu den elektrischen Zuständen am Valenzbandmaximum beitragen. Das Leitungsbandminimum weist hingegen In 5s- und O 2s-Charakter auf [42]. Innerhalb des Leitungsbands öffnet sich eine zweite Bandlücke, die Intrabandübergänge im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums unterbindet und von grundsätzlicher Bedeutung für die Transparenz des Materials bei gleichzeitig hoher Dotierung ist.

Der in experimentellen Arbeiten beobachtete Beginn schwacher Absorption bei niedrigen Energien zwischen 2,5 und 2,6 eV [38, 46] ist nach Fuchs und Bechstedt [43] auf Interbandübergänge zwischen verschiedenen Leitungsbändern zurückzuführen (Vgl. E_{c-c} in Abbildung 2.2). Nach den Berechnungen der Autoren treten diese Übergänge für sehr hohe Ladungsträgerkonzentrationen mit $n > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ auf.

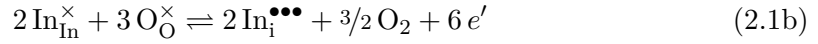
2.1.3. Defektstruktur und Dotierung

Keramische In_2O_3 -Proben zeigen Leitfähigkeiten von bis zu 10 S/cm (siehe Tabelle 2.1). In dünnen Schichten können sogar mehr als 1000 S/cm gemessen werden. Die hohe Leitfähigkeit ist vor allem auf eine große Konzentration an freien Elektronen zurückzuführen. Wie für die meisten anderen TCOs ist auch für In_2O_3 keine p-Leitung bekannt. Die Ladungsträgerkonzentration ist allerdings stark abhängig von der Temperatur und vom Sauerstoffpartialdruck. Diese Beobachtung wurde erstmals von Rupprecht [47] an thermisch oxidierten Indium-Schichten gemacht. Heizen der In_2O_3 -Schichten im Vakuum bei Temperaturen größer als $100 \text{ }^\circ\text{C}$ führte zu einer irreversiblen Zunahme der Leitfähigkeit um vier Zehnerpotenzen. Durch Heizen der Proben in Sauerstoff konnte jedoch der Ausgangszustand wieder erreicht werden. Eine Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration vom chemischen Potential des Sauerstoffs wurde in der Folge von einer Vielzahl Autoren [24, 48–51] bestätigt. Thermogravimetrische Messungen [52, 53] deuten darauf hin, dass die Variation der Ladungsträgerkonzentration mit einer Änderung der Stöchiometrie einhergeht. Mit zunehmend reduzierenden Bedingungen wurden deutliche Masseverluste registriert, die u. a. aufgrund spektrometrischer Untersuchungen [52] einem Sauerstoffverlust zugeschrieben wurden.

Tabelle 2.1.: Beispiellhafte Auflistung veröffentlichter elektrischer Leitfähigkeiten, Ladungsträgerkonzentrationen und Mobilitäten Sn-dotierter und undotierter In_2O_3 -Proben. Die Messungen erfolgten an dünnen Schichten (DS), Einkristallen (EK) und keramischen Pellets (KP) durch verschiedene Herstellungsverfahren.

Material	Methode	σ [S/cm]	n [cm^{-3}]	μ [cm^2/Vs]	Referenz
In_2O_3 (DS)	thermisch oxidiert	0,001 – 10			[47]
In_2O_3 (DS)	Kathodenzerstäubt, geheizt im Vakuum/Luft	0,002 – 2500	3×10^{15} – 1×10^{20}	5 – 150	[51]
In_2O_3 (DS)	HDPE, geheizt in Luft	1600 – 2200	1×10^{20} – 2×10^{20}	80 – 133	[54]
In_2O_3 (DS)	reaktiv verdampft	5600	$1,1 \times 10^{20}$	74	[55]
In_2O_3 (EK)	aus Schmelze	$\sim 0,4$			[56]
In_2O_3 (EK)	aus Schmelze, Gasphasenwachstum	~ 10			[48]
In_2O_3 (EK)	Gasphasenwachstum	~ 10	$\sim 4 \times 10^{17}$	~ 160	[57]
In_2O_3 (EK)	aus Schmelze	100	1×10^{19} – 2×10^{19}	45 – 65	[58]
In_2O_3 (KP)	gesintert	0,1			[48]
In_2O_3 (KP)	gesintert	1 – 10	$1,5 \times 10^{17}$ – $2,5 \times 10^{18}$	26 – 40	[58]
ITO (DS)	verschiedene	1 – 5600	3×10^{17} – 1×10^{21}	1 – 80	[59]
ITO (EK)	aus Schmelze	330 – 3300	$3,8 \times 10^{19}$ – $8,8 \times 10^{20}$	48 – 100	[58]
ITO (KP)	gesintert	240 – 670	$\sim 1 \times 10^{20}$	26 – 33	[58]

Der Verlust an Sauerstoff und die gleichzeitige Zunahme der Ladungsträgerkonzentration wurden immer wieder mit der Bildung von Punktdefekten erklärt. Hierbei kommen Sauerstoffleerstellen oder interstitielle Indium-Atome in Betracht:



Die zugehörigen Gleichgewichtskonstanten ergeben sich zu:

$$K = \frac{[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] [e']^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}}{[\text{O}_{\text{O}}^{\times}]} \quad (2.2a)$$

$$K = \frac{[\text{In}_{\text{i}}^{\bullet\bullet\bullet}] [e']^6 p_{\text{O}_2}^{3/2}}{[\text{In}_{\text{In}}^{\times}]^2 [\text{O}_{\text{O}}^{\times}]^3} \quad (2.2b)$$

Zusammen mit der Ladungsneutralitätsbedingung $2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [e']$ für den Leerstellenmechanismus bzw. $3[\text{In}_{\text{i}}^{\bullet\bullet\bullet}] = [e']$ für die Bildung interstitieller Kationen lassen sich die folgenden Proportionalitäten zwischen freier Elektronenkonzentration und Sauerstoffpartialdruck herleiten:

$$n \propto p_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (2.3a)$$

$$n \propto p_{\text{O}_2}^{-3/16} \quad (2.3b)$$

Deutliche experimentelle Hinweise für die Gültigkeit der aufgeführten Defektreaktionen liefert die Beobachtung der hergeleiteten Proportionalitäten in sauerstoffpartialdruckabhängigen Leitfähigkeits- [47–50] und Thermogravimetrie-Messungen [53] im Temperaturbereich von 700–900 °C. Aufgrund der Ähnlichkeit der beiden Exponenten (0,1667 vs. 0,1875) kann allerdings im Rahmen experimenteller Unsicherheiten nicht eindeutig zwischen den beiden Mechanismen unterschieden werden [48, 49, 53].

In jüngerer Zeit hat sich eine Reihe von Autoren in theoretischen Arbeiten [23, 60–65] der Untersuchung intrinsischer Dotiermechanismen gewidmet. Erste DFT-basierte Berechnungen der Bildungsenthalpien verschiedener Punktdefekte in Abhängigkeit des Fermi-niveaus wurden von Lany und Zunger [62] veröffentlicht. In Übereinstimmung mit der guten n-Leitfähigkeit von In_2O_3 besitzen nach ihren Rechnungen intrinsische Akzeptoren (O_{i}'' , V_{In}''') hohe Bildungsenthalpien und führen erst bei sehr hohen Fermi-Niveaus zur Kompensation. Ursächlich für die Nicht-Stöchiometrie und die hohen Ladungsträgerkonzentrationen können nach Ansicht der Autoren weder interstitielles Indium noch Sauerstoffleerstellen im thermodynamischen Gleichgewicht sein. Im Gegensatz zu interstitiellen Indium-Ionen ist zwar die berechnete Bildungsenthalpie für Sauerstoffleerstellen gering, allerdings werden die zugehörigen Dotierniveaus tief in der Bandlücke gefunden. Lany und Zunger schlagen deshalb die Bildung eines flachen metastabilen Zustands vor, der in Folge struktureller Relaxationen nach Photoionisation der neutralen Sauerstoff-

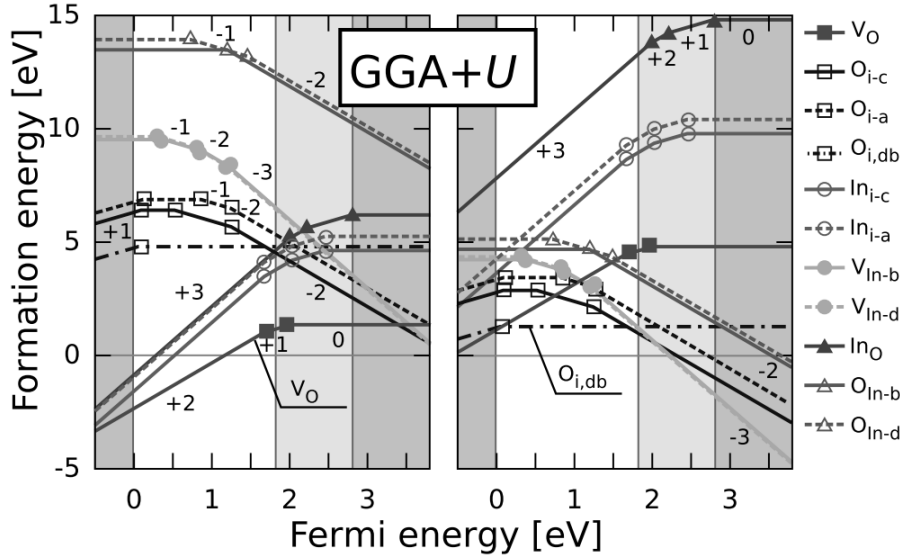


Abbildung 2.3.: Bildungsenthalpien verschiedener Punktdefekte in Abhängigkeit des Fermi-Niveaus in In_2O_3 (aus [63], © IOP Publishing. Reproduced by permission of IOP Publishing. All rights reserved.). Die Berechnungen erfolgten für indiumreiche (links) und sauerstoffreiche (rechts) Bedingungen mittels GGA+U. Valenz- und Leitungsband sind durch grau schattierte Bereiche angedeutet. Das Valenzbandmaximum liegt bei $E_F = 0$. Die berechnete Bandlücke ergibt sich zu 1,81 eV. Die Abweichung zur experimentellen Bandlücke ist ebenfalls angedeutet (hellgrauer Bereich).

leerstelle zustande kommt. Dieser als persistente Photoleitung (PPC²) bezeichnete Effekt wurde zuvor u. a. für ZnO [66] postuliert.

Ausführliche Defektrechnungen wurden von Ágoston *et al.* [23, 63–65] für In_2O_3 durchgeführt. Die Bildungsenthalpien der untersuchten Punktdefekte sind in Abhängigkeit des Fermi-Niveaus in Abbildung 2.3 dargestellt [23, 63]. In Übereinstimmung mit Lany und Zunger [62] zeigen die Rechnungen unter reduzierenden Bedingungen die geringsten Bildungsenthalpien für Sauerstoffleerstellen. Alle übrigen Donatoren haben deutlich größere Bildungsenthalpien und werden daher als Ursache für die hohen Ladungsträgerkonzentrationen ausgeschlossen. Als kompensierender Defekt unter indiumreichen Bedingungen wird interstitieller Sauerstoff (O_i'') identifiziert. Für sehr hohe Fermi-Niveaus an der Dotiergrenze tragen auch V_{In}''' zur Kompensation bei. Unter oxidierenden Bedingungen steigen die Bildungsenthalpien der Donatoren an, während die der Akzeptoren sinken. Für mittlere Fermi-Niveaus sind nun Peroxid-Ionen³ ($\text{O}_{i,\text{db}}^\times$) die stabilsten Defekte, bevor oberhalb der Bandlücke O_i'' und V_{In}''' erneut das Fermi-Niveau pinnen.

Im Gegensatz zu Lany und Zunger [62] kommen Ágoston *et al.* [23, 63, 64] zu dem Schluss, dass Sauerstoffleerstellen flache Donatoren sind. Verifiziert wurde dies durch die Verwendung von Hybrid-Funktionalen [23, 64], die die experimentelle Bandlücke deutlich besser reproduzieren und nachträgliche Korrekturen der Lage der Bandkanten relativ zu den

²engl.: *persistent photo conductivity*

³Im Englischen als *dumbbell* bezeichnet.

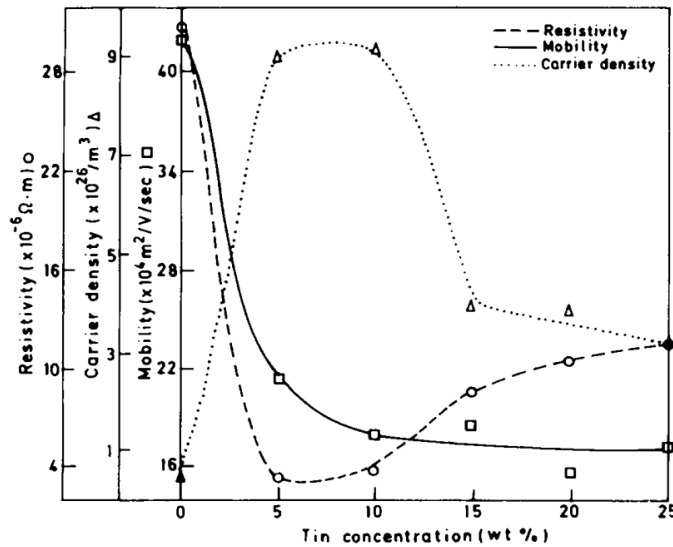


Abbildung 2.4: Änderungen der Ladungsträgerkonzentration, der Mobilität und des spezifischen Widerstands von ITO-Schichten in Abhängigkeit der Sn-Konzentration (Reprinted from [79], with permission from Elsevier.). Die Herstellung der Proben erfolgte mittels Sprühpyrolyse bei 420 °C.

Umladungspunkten überflüssig machen [23]. Bandlückenkorrekturen in Abbildung 2.3 sind demnach weitgehend auf eine Verschiebung des Valenzbands zu beschränken. In Anbetracht der noch bestehenden Unsicherheit hinsichtlich der Größe der experimentellen Bandlücke von In_2O_3 herrscht dennoch immer Uneinigkeit über die genaue Lage des Donatorniveaus [67, 68]. Sicher scheint allerdings, dass aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit der Bandlücke von $\sim 1 \text{ meV/K}$ [69] Sauerstoffleerstellen bei höheren Temperaturen thermisch ionisiert werden können und zur Ladungsträgerkonzentration beitragen [23, 67].

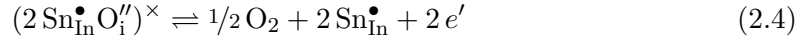
Selbst mit der Annahme, dass Sauerstoffleerstellen flache Donatoren sind, lassen sich die mitunter extrem hohen Ladungsträgerkonzentrationen dünner In_2O_3 -Schichten von bis zu 10^{20} cm^{-3} (vgl. Tabelle 2.1) nicht schlüssig erklären. Hierzu müsste das Dotierniveau bereits weit im Leitungsband liegen. Auch große Burstein-Moss-Verschiebungen [70], wie sie beobachtet werden, sind sonst nicht zu erwarten. Als Ursache werden daher im Wesentlichen zwei Effekte diskutiert: Dotierung durch Verunreinigungen und Oberflächeneffekte. Im Hinblick auf mögliche Verunreinigungen wird vor allem der Einfluss von Wasserstoff als Dotand diskutiert [71–76]. Aufgrund des vergleichsweise großen Oberflächenanteils dünner Schichten wird auch vermutet, dass die hohen Ladungsträgerkonzentrationen mit Anreicherungsrandschichten zu erklären sind [45, 77, 78]. Eine eingehendere Betrachtung beider Aspekte erfolgt in Kapitel 8.

Unstrittig ist der Mechanismus gezielter Dotierung von In_2O_3 mit Zinn. Dabei werden Sn^{4+} -Ionen substitutionell auf Indium-Plätzen in das Gitter eingebaut [80] und führen aufgrund der einfach höheren Valenz zu einer Steigerung der Ladungsträgerkonzentration. Vor allem in dünnen Schichten des sog. Indium-Zinn-Oxid (ITO^4) werden so Ladungsträgerkonzentrationen von bis zu 10^{21} cm^{-3} und Leitfähigkeiten von mehr als 5000 S/cm reproduzierbar erreicht (siehe Tabelle 2.1). Die Dotierkonzentrationen liegen

⁴engl.: *indium tin oxide*

im Prozentbereich, wobei die Löslichkeit keramischer Volumenproben im thermodynamischen Gleichgewicht für $T < 1000$ °C in Luft 6 At.% nicht übersteigt [81–83]. Dünne Schichten können demgegenüber deutlich höher dotiert werden und weisen typischerweise Sn-Konzentrationen bis zu 10 At.% auf [1]. Der Verlauf der Ladungsträgerkonzentration, der Mobilität und des spezifischen Widerstands mit der Sn-Konzentration dünner ITO-Schichten ist beispielhaft in Abbildung 2.4 gezeigt [79]. Die geringsten Werte des spezifischen Widerstands werden für Sn-Konzentrationen zwischen 5–10 Gew.% beobachtet, während die Ladungsträgerkonzentration typischerweise ein Maximum in diesem Konzentrationsbereich durchläuft.

Basierend auf Messungen der Ladungsträgerkonzentration und struktureller Untersuchungen unterschiedlich dotierter ITO-Schichten nach Heizen bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken haben erstmals Frank und Köstlin [84] ein Defekt-Modell für Sn-dotiertes In_2O_3 entwickelt. Dieses umfasst die Bildung neutraler Defektkomplexe aus zwei Sn-Dotanden und einem interstitiellen Sauerstoffion während der Oxidation der Schichten:



Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion schreibt sich wie folgt:

$$K = \frac{[\text{Sn}_{\text{In}}^{\bullet}]^2 [e']^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}}{[(2 \text{Sn}_{\text{In}}^{\bullet} \text{O}_i^{\prime\prime})^{\times}]} \quad (2.5)$$

Die Massenerhaltung und die Ladungsneutralitätsbedingung ergeben sich zu:

$$[\text{Sn}_{\text{Ges}}] = [\text{Sn}_{\text{In}}^{\bullet}] + 2 [(2 \text{Sn}_{\text{In}}^{\bullet} \text{O}_i^{\prime\prime})^{\times}] \quad (2.6a)$$

$$[e'] = [\text{Sn}_{\text{In}}^{\bullet}] + 2 [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \quad (2.6b)$$

Im Bereich hoher Sauerstoffpartialdrücke und Sn-Konzentrationen können zudem die Annahmen gemacht werden, dass der Beitrag von Sauerstoffleerstellen zur Ladungsträgerkonzentration in Gleichung 2.6b vernachlässigt werden kann und weiterhin $[(2 \text{Sn}_{\text{In}}^{\bullet} \text{O}_i^{\prime\prime})^{\times}] \gg [\text{Sn}_{\text{In}}^{\bullet}]$ ist. Durch Kombination der Gleichungen 2.5, 2.6a und 2.6b kann schließlich gezeigt werden, dass unter den genannten Bedingungen

$$n \propto p_{\text{O}_2}^{-1/8} \quad (2.7)$$

ist. Diese Abhängigkeit wurde auch von anderen Autoren [37, 85, 86] experimentell beobachtet. Das vollständige Defektmodell von Frank und Köstlin [84] umfasst weitere nicht reduzierbare Zinn-Sauerstoff-Komplexe und die Bildung von Assoziaten aus reduzierbaren und nicht reduzierbaren Defektkomplexen, womit die Abnahme der Ladungsträgerkonzentration für Sn-Gehalte größer als 6–9 At.% gut beschrieben werden kann.

Hinweise auf die Existenz von Defektkomplexen aus Zinn- und interstitiellen Sauerstoffionen liefern verschiedene strukturelle Arbeiten [37, 80, 87–90]. So zeigt ITO im Gegensatz

zu In_2O_3 einen deutlichen Sauerstoffüberschuss, der auf interstitiellen Sauerstoff zurückzuführen ist und je nach Dotierkonzentration und Oxidationszustand variiert [37, 87, 90]. Außerdem werden mittels Mössbauerspektroskopie [80, 87], Neutronenbeugung [87, 90] und EXAFS⁵ [87, 88] auch lokal strukturelle Umordnungen um Sn-Ionen identifiziert, die auf eine Komplexbildung hindeuten. Ausführliche theoretische Betrachtungen wurden von Warschkow *et al.* [91–93] publiziert. Ihre DFT-Rechnungen zeigen, dass die experimentell beobachtete Verschiebung von interstitiellem Sauerstoff in ITO [37] gegenüber der idealen Position, nur durch Sn-Ionen auf Indium-d-Plätzen in unmittelbarer Nachbarschaft zu erklären ist [93]. Dies wird als Nachweis für die Existenz der von Frank und Köstlin [84] postulierten Defektcluster gesehen. Die Bildung nicht reduzierbarer Komplexe wird für die Koordinierung von O_i'' mit mehr als drei $\text{Sn}_{\text{In}}^\bullet$ vorausgesagt und mit der Clusterbildung von reduzierbaren Defektkomplexen bei steigender Sn-Konzentration erklärt.

Unabhängig von der genauen Struktur der sich bildenden Defektcluster kann zusammenfassend jedoch festgehalten werden, dass die Dotiergrenze in dotiertem und undotiertem In_2O_3 auf negativ geladene interstitielle Sauerstoffdefekte zurückzuführen ist [23].

2.2. Al_2O_3

2.2.1. Kristallstruktur

In seinen Verbindungen mit Sauerstoff sind drei Oxidationszustände des Aluminiums bekannt (Al_2O , AlO und Al_2O_3), wobei die einzig stabile Verbindung in fester Form das Aluminium(III)-Oxid darstellt [94]. Dieses kann in einer Reihe verschiedener Modifikationen vorliegen, die in Tabelle 2.2 aufgeführt sind.

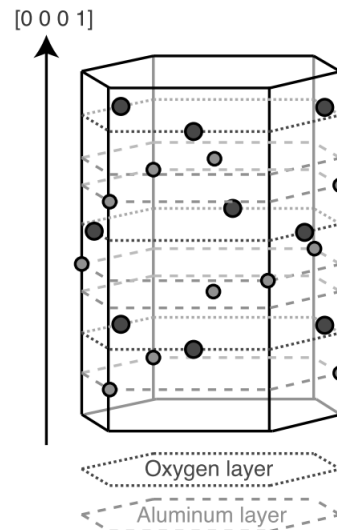
Tabelle 2.2.: Kristallsysteme verschiedener Al_2O_3 -Modifikationen gruppiert nach der Packung des Anionengitters [95].

Anionengitter	Kristallsystem	Modifikation
fcc	kubisch	γ, η
	monoklin	$\theta, \theta', \theta'', \lambda$
	tetragonal oder orthorhombisch	δ
hcp	trigonal	α
	orthorhombisch	κ
	hexagonal	χ

Das rhomboedrische $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist die thermodynamisch stabile Form unter ihnen [95]. Idealisiert besteht die Struktur aus einer hexagonal dichtesten Packung des Sauerstoff mit einer Stapelfolge der Anionen der Form $\dots AB\dots$ entlang der c -Achse. Die Al-Kationen

⁵engl.: *extended X-ray absorption fine structure*

Abbildung 2.5: Ausschnitt aus der hexagonalen Einheitszelle der α -Modifikation des Al_2O_3 zur Verdeutlichung der Stapelfolge (Reprinted with permission from [97]. Copyright 2010 by the American Physical Society.). Kleine hellgraue Kreise und große dunkelgraue Kreise symbolisieren Aluminium- und Sauerstoffionen. Die vollständige Einheitszelle besteht aus 6 Sauerstoffebenen und 12 Aluminiumebenen entlang der $[0001]$ -Richtung.



besetzen zweidrittel der Oktaederlücken, was in der Stapelfolge $\dots abc\dots$ entlang der gleichen Achse resultiert. Damit beschreibt $\dots AaBbAcBaAbBc\dots$ die Stapelung des Gesamtgitters. Die trigonale Symmetrie des Kristalls kommt nun durch eine Verschiebung der Anionen zu unbesetzten Oktaederlücken der Nachbarebenen zustande, was eine leichte Zickzack-Struktur hervorruft [96]. Diese Verzerrung bedingt wiederum unterschiedliche Bindungslängen in den Sauerstoffebenen, die auch durch verschieden große Dreiecke aus Kationen beschrieben werden können. Die Verschiebung der Kationen führt zur Ausbildung von Al-Doppellagen zwischen den Sauerstoffebenen. Bei Wahl einer hexagonalen Einheitszelle können zwei unterschiedliche Al-Terminierungen der (0001) -Oberfläche und eine rein mit Sauerstoff besetzte Oberfläche durch gedachte Spaltung des Kristalls oberhalb, zwischen bzw. unterhalb der Al-Doppellagen entstehen. Abbildung 2.5 verdeutlicht dies anhand der hexagonalen Einheitszelle.

Die metastabilen Modifikationen lassen sich je nach Anordnung der Anionen grob in zwei Gruppen einteilen: fcc- und hcp-Gitter (siehe [95] und Referenzen darin). Die unterschiedlichen Modifikationen innerhalb der Gruppen unterscheiden sich im wesentlichen nur durch die Anordnung der Kationen. So lassen sich ausgehend von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ die anderen Modifikationen mit fcc-Anionengitter durch Umordnung der Kationen zwischen Oktader- und Tetraederlücken oder durch Umordnung und Verschiebung ableiten. Gegenüber $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit seinem teilweise ungeordneten Kationenuntergitter, welches auch als Defektphase der idealen Spinel-Struktur beschrieben werden kann, führt dies zu vollständig geordneten Modifikationen (θ , θ' , θ'' , λ und δ).

Die verschiedenen Al_2O_3 -Modifikationen lassen sich durch Dehydrierung unterschiedlicher Aluminiumhydroxide und -oxyhydroxide synthetisieren [95]. Die Abfolge der Phasenübergänge hängt von der Wahl des Ausgangsstoffs ab. Dabei können je nach Reinheit und Kristallinität die Übergangstemperaturen variieren. Auch die Abscheidungsverfahren und die Depositionsbedingungen dünner Al_2O_3 -Schichten resultieren in unterschiedli-

chen Modifikationen. In Schichten, die mittels chemischem Gasphasentransport und Kathodenzerstäubung hergestellt wurden, findet sich z. B. γ -, θ -, δ - und κ - Al_2O_3 [98–103]. Bei sehr hohen Abscheidetemperaturen kann auch die α -Modifikation auftreten (siehe [103] und Referenzen darin). Die Abscheidung bei tiefen Temperaturen resultiert hingegen meist in teilweise oder vollständig amorphen Schichten [100, 102, 103]. Verschiedene Autoren [98, 102] konnten zudem zeigen, dass bei der Abscheidung mittels Kathodenzerstäubung, neben der Temperatur, auch der Fluss und die Energie der Ionen, die das Substrat bombardieren, einen Einfluss auf die Kristallinität der Schichten haben.

2.2.2. Elektronische Struktur

Eine Bandstrukturrechnung für die α -Modifikation des Al_2O_3 ist in Abbildung 2.6 (oben) gezeigt. Sie weist ein Minimum am Γ -Punkt mit einer sehr großen Bandlücke auf. Die DFT⁶-Rechnungen wurden von Liu *et al.* [104] mittels Hybridfunktionalen (*screened exchange*) durchgeführt, die die Bandlücke besser reproduzieren als andere Funktionale. Entsprechend wurde eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert von $E_g = 8,8 \text{ eV}$ gefunden, der mittels UV-Reflexion im Vakuum von French [105] gemessen wurde.

Im unteren Teil von Abbildung 2.6 sind auch die partiellen und totalen Zustandsdichten verschiedener Al_2O_3 -Modifikationen zu sehen. Die deutlich zu kleine Bandlücke der α -Modifikation in den DFT-Rechnungen von Lee *et al.* [106] ist auf die LDA⁷-Näherung zurückzuführen, welche verwendet wurde, um die Austausch-Korrelationsenergien der Elektronen zu beschreiben. Relative Änderungen werden allerdings korrekt abgebildet. Allen Modifikationen ist gemein, dass sich das Valenzband hauptsächlich aus O 2p-Zuständen ableitet, die im unteren und mittleren Bereich leicht mit Al 3s- und Al 3p-Zuständen mischen. Das Leitungsband setzt sich hingegen überwiegend aus O 2s- und Al 3s-Zuständen zusammen. Die relative Lage der Bandkanten variiert jedoch zwischen den verschiedenen Al_2O_3 -Modifikationen. Nach Lee *et al.* [106] kann dies auf die Stabilisierung von O 2s- bzw. die Destabilisierung von O 2p-Zuständen durch eine unterschiedliche Besetzung der Oktaeder und Tetraederlücken mit Kationen zurückgeführt werden. Hieraus ergibt sich eine Verkleinerung der Bandlücke in der Reihenfolge $\alpha > \kappa > \theta > \gamma$, die mit der Abnahme der mittleren Koordinationszahl der Al-Ionen korreliert (siehe [107] und Referenzen darin). In Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass dünne Schichten meist amorphe oder metastabile Al_2O_3 -Modifikationen ausbilden, wurden experimentell entsprechend kleine Bandlücken von 6,2–6,9 eV bestimmt [108, 109].

⁶Dichte-Funktional-Theorie

⁷engl.: *local density approximation*

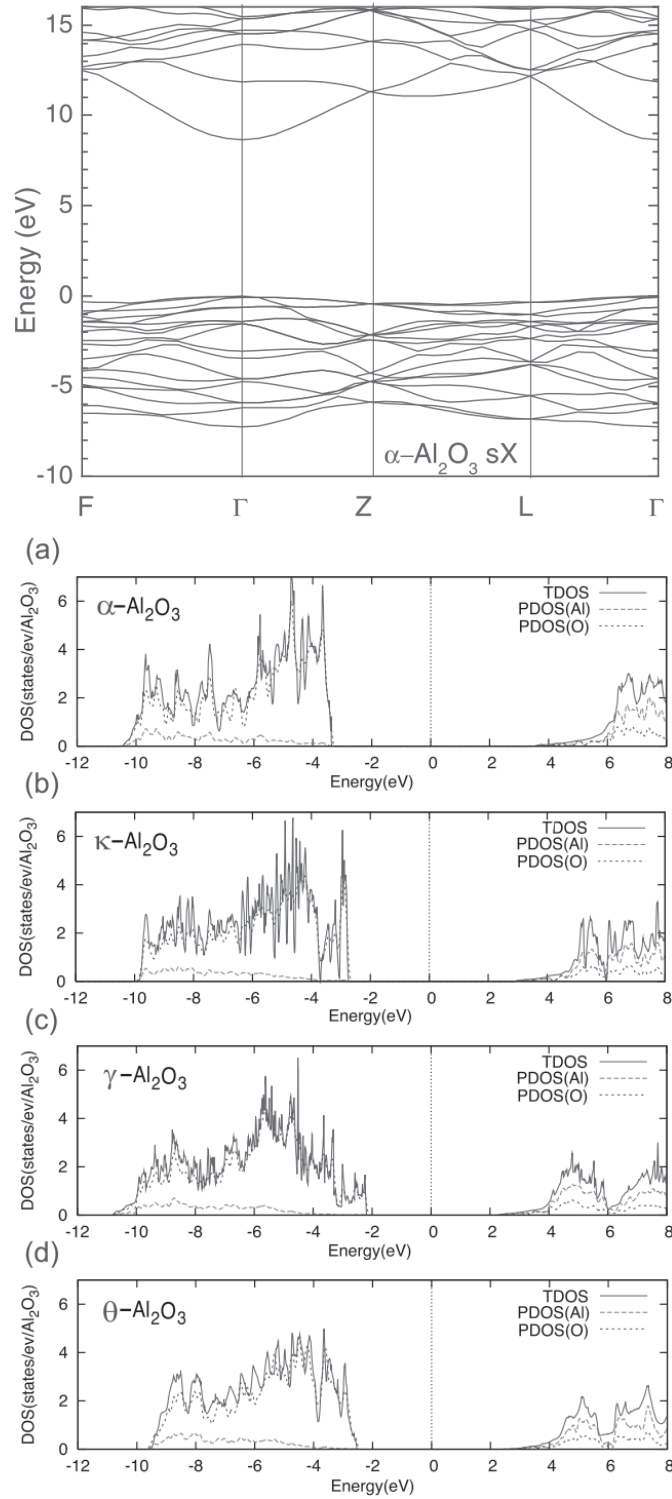


Abbildung 2.6.: DFT-Rechnungen der Bandstruktur von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (oben) (Reprinted with permission from [104]. Copyright 2010, AIP Publishing LLC.) sowie partielle und totale Zustandsdichten von α -, κ -, γ - und θ - Al_2O_3 (unten) (Reprinted with permission from [106]. Copyright 2007 by the American Physical Society). Die Unterschätzung der Bandlücken in den Darstellungen der Zustandsdichten sind auf die Verwendung der LDA-Näherung in den DFT-Rechnungen von Lee *et al.* [106] zurückzuführen.

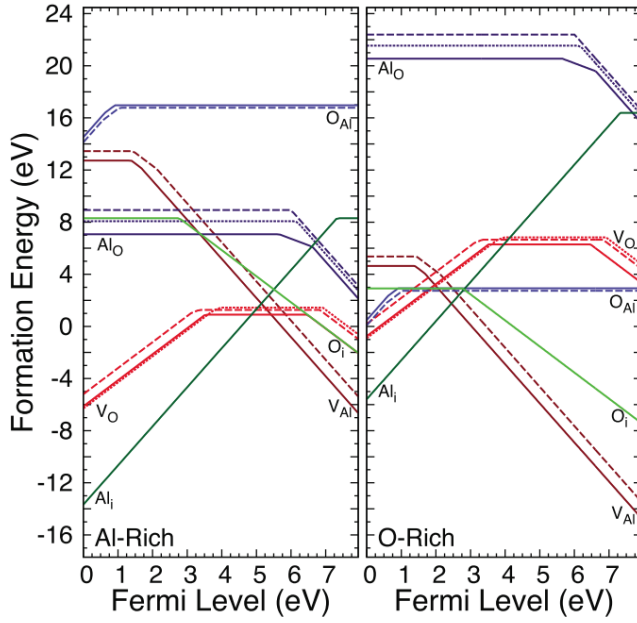


Abbildung 2.7: Bildungsenthalpien intrinsischer Punktdefekte in Abhängigkeit des Fermi-Niveaus für $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Reprinted with permission from [113]. Copyright 2011, AIP Publishing LLC.). Die DFT-Rechnungen wurden für verschiedene Ladungs- und Koordinationszustände der Defekte mittels Hybridfunktionalen durchgeführt. Durchgezogene Linien stehen für Defekte niedrigster Koordination.

2.2.3. Defektstruktur

In der Literatur findet sich eine Reihe von Rechnungen zur Defektstruktur von Al_2O_3 [60, 104, 110–112]. In einer jüngeren Veröffentlichung von Weber *et al.* [113] wurde auf DFT-Rechnungen unter Verwendung von Hybridfunktionalen zurückgegriffen, die die Bandlücke von Halbleitern hinreichend genau beschreiben. Korrekturen der Lage der Defektniveaus relativ zu den Bandkanten sind somit nicht mehr nötig. Um die Bildungsenthalpien intrinsischer Punktdefekte in dünnen Al_2O_3 -Schichten zu berechnen, haben die Autoren die κ -Modifikation gewählt.⁸

Die Ergebnisse für reduzierende (Al-reich) und oxidierende (O-reich) Bedingungen sind in Abbildung 2.7 gezeigt. Die niedrigsten Bildungsenthalpien und die damit höchsten Konzentrationen weisen Aluminiumleerstellen (V_{Al}''') und interstitielle Aluminiumionen ($\text{Al}_i^{\bullet\bullet\bullet}$) auf. Eine Ausnahme stellen neutrale Sauerstoffleerstellen dar, die unter reduzierenden Bedingungen in einem kleinen Bereich mittlerer Fermi-Niveau-Positionen am stabilsten sind.

Die Darstellung macht deutlich warum Al_2O_3 unter allen Herstellungsbedingungen ein sehr guter Isolator ist. Nur in einem beschränkten Bereich des Fermi-Niveaus sind die Bildungsenthalpien aller Defekte positiv. Außerhalb dieses Bereichs werden die Bildungsenthalpien von $\text{Al}_i^{\bullet\bullet\bullet}$ bzw. V_{Al}''' negativ, so dass es zu einer spontanen Bildung von intrinsischen Donatoren bzw. Akzeptoren kommt, die die Dotierung kompensieren. Der Bereich möglicher Fermi-Niveau-Positionen beschränkt sich folglich auf Werte von etwa

⁸Ähnlich amorphen Strukturen weist $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ eine geringe Dichte und eine Vielzahl unterschiedlicher Koordinationen von Al- und O-Ionen auf. Somit ist nach Weber *et al.* [113] die Näherung der Defektstruktur amorpher Schichten unter Verwendung von Superzellen begrenzter Größe am ehesten möglich.

2–5,7 eV, wobei unter realistischen Herstellungsbedingungen wohl keine der beiden Stabilitätsgrenzen erreicht wird. Mit Blick auf die berechnete Bandlücke von 7,9 eV kann das Fermi-Niveau nicht in die Nähe der Bandkanten geschoben werden und ist stets mehr als 2 eV von diesen entfernt. Dies erklärt die geringen Ladungsträgerkonzentrationen im Al_2O_3 und die guten elektrisch isolierenden Eigenschaften.

3. Ausbildung von Vorzugsorientierungen in dünnen Schichten

Die Ausbildung einer Vorzugsorientierung in dünnen Schichten ist ein komplexes Zusammenspiel verschiedenster Einflüsse. Grundsätzlich müssen dabei Prozesse, wie Nukleation, Haftung der filmbildenden Spezies, Oberflächendiffusion und Kornwachstum betrachtet werden, die zum Teil gleichzeitig mitunter aber auch in unterschiedlichen Wachstumsphasen ablaufen. Auch ein Beschuss des wachsenden Films mit energetischen Teilchen kann das Wachstum stark beeinflussen. Für eine eingehendere Gesamtbetrachtung sei auf Veröffentlichungen von Kajikawa *et al.* [114] und Petrov *et al.* [115] verwiesen. An dieser Stelle soll daher unter Vernachlässigung von Substrateinflüssen nur ein grober Überblick über die in der Literatur häufig diskutierten Ursachen für die Ausbildung von Vorzugsorientierungen polykristalliner Filme gegeben werden:

- Minimierung der Oberflächenenergie:

Die Gesamtenergie eines Korns hängt u. a. von seinen Grenz- und Oberflächenenergien ab und ist somit orientierungsabhängig [117]. Bestimmend für die Vorzugsorientierung werden diese Einflussgrößen vor allem in Bereichen mit ausreichender Oberflächendiffusion und Korngrenzbeweglichkeit angesehen [118]. Das Filmwachstum dünner fcc-Metalle findet so vorzugsweise mit den dicht gepackten $\{111\}$ -Ebenen parallel zur Oberfläche statt [119, 120]. Auch für Nitride (siehe [114] und Referenzen darin) und Oxide [121] wurde ein Zusammenhang zwischen Textur und Oberflächenenergie vermutet. Mit diesem Ansatz konnten ebenfalls in verschiedenen theoretischen Arbeiten diverse experimentelle Trends erfolgreich reproduziert werden [122–124].

- Unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten:

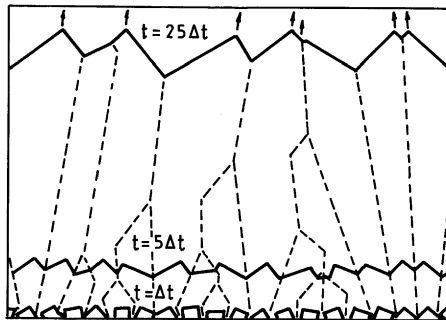


Abbildung 3.1: Entwicklung einer Vorzugsorientierung während des Kornwachstums in zwei Dimensionen ausgehend von regellos orientierten kubischen Kristalliten mit $\{10\}$ -„Oberflächen“ (nach van der Drift; Reprinted from [116], with permission from Elsevier.). Die $\langle 11 \rangle$ -Richtung stellt die schnellste Wachstumsrichtung dar. Kristallite deren $\langle 11 \rangle$ -Richtung nahezu parallel zur Oberflächennormalen ausgerichtet sind (Pfeile) wachsen über stärker verkippte Körner hinweg und führen zu einer Vorzugsorientierung der Schicht.

Für Depositionsbedingungen, die in niedriger Oberflächendiffusion und Korngrenzbeweglichkeit resultieren (z. B. niedrige Substrattemperaturen, kein Beschuss mit energetischen Teilchen) entwickelt sich die Textur polykristalliner Filme meist ausgehend von regellos orientierten Körnern an der Grenzfläche zum Substrat. Die auftretenden Vorzugsorientierungen können vielfach mit einem Mechanismus erklärt werden, bei dem Kristallite, die mit ihrer schnellsten Wachstumsrichtung normal zur Oberfläche ausgerichtet sind, über langsamer wachsende Körner hinauswachsen [116, 125–128]. In Abbildung 3.1 ist die Entwicklung des Kornwachstums modellhaft skizziert [116].

- Minimierung der elastischen Dehnungsenergie:

Für gewöhnlich treten in dünnen Schichten Spannungen in der Ebene auf, die sehr hoch ausfallen können [129]. Aufgrund von Anisotropien im E-Modul weisen unter diesen Bedingungen verschieden orientierte Körner nicht die gleiche elastische Dehnungsenergie auf. Deren Minimierung durch bevorzugtes Wachstum günstig ausgerichteter Kristallite steht mitunter in Konkurrenz zu anderen die Textur bestimmenden Triebkräften. So haben u. a. Gittis und Dobrev [130] für Ag-Filme einen Textur-Wechsel in Abhängigkeit der Schichtdicke beschrieben. Dünne Filme weisen dabei dicht gepackte $\{111\}$ -Ebenen parallel zur Oberfläche auf, während in dickeren Schichten vor allem $\langle 100 \rangle$ -orientierte Körner (deren Oberfläche eigentlich instabiler ist) dominieren. Aufgrund der mit der Schichtdicke steigenden Spannungen wird der beobachtete Übergang einem Dominieren des Dehnungseinflusses zugeschrieben [120, 129]. Auch für TiN-Schichten wurde ein ähnlicher Zusammenhang konstatiert [131]. Einen unmittelbaren Hinweis liefert eine Arbeit von Vook und Witt [132], die für Cu-Filme einen inversen Zusammenhang zwischen elastischer Dehnungsenergie und relativem Volumenanteil unterschiedlich orientierter Körner festgestellt haben.

- Beschuss mit Ionen:

In allen Wachstumsphasen kann der Beschuss mit Ionen erheblichen Einfluss auf die Morphologie und Vorzugsorientierung dünner Filme haben. Diesen Umstand macht man sich bereits gezielt durch den Einsatz von Ionenquellen (IBAD¹) zu Nutze [133]. Die Ionenenergie und das Verhältnis von Ionenfluss zu dem abgeschiedener thermalisierter Teilchen sind hierbei wichtige Parameter [115]. So kann durch ausreichend hohe Ionenflüsse auch durch den Beschuss niederenergetischer Ionen die Vorzugsorientierung dünner Schichten dramatisch beeinflusst werden [134]. Grundsätzlich wird im Zusammenhang mit höher energetischen Ionen (> 100 eV) davon ausgegangen, dass die Einstellung neuer Texturen auf sogenanntes *Channeling* entlang offener „Kanäle“ in der Kristallstruktur zurückzuführen ist. Es wird angenommen, dass die Ausrichtung solcher „Kanäle“ normal zum Ionenfluss die Erzeugung

¹engl.: *ion beam assisted deposition*

von Defekten minimiert und das Wachstum entsprechend orientierter Körner energetisch begünstigt [135]. Im Allgemeinen ist in Abhängigkeit der Temperatur davon auszugehen, dass der Beschuss mit Ionen Einfluss auf die Oberflächendiffusion sowie auf Adsorptions- und Desorptionsprozesse hat [115, 136, 137]. Die Betrachtungen sind nicht auf Ionen beschränkt, sondern haben voraussichtlich auch ihre Gültigkeit für die bei der Kathodenzerstäubung auftretenden reflektierten neutralen Teilchen (siehe Kapitel 4.1).

4. Experimentelle Methodik

4.1. Magnetron-Kathodenzerstäubung

Der Großteil der in dieser Arbeit hergestellten metallischen und oxidischen Filme wurde mit der Depositionsmethode der Magnetron-Kathodenzerstäubung hergestellt. Dieses Verfahren findet aufgrund einer Reihe von Vorteilen vor allem im industriellen Umfeld breite Anwendung. Technologisch relevante Prozesseigenschaften sind [138]:

- die Möglichkeit mit niedrigen Substrat Temperaturen zu arbeiten
- eine gute Haftung zwischen Substrat und Film
- hohe Depositionsraten
- die Abscheidung von Schichten homogener Dicke und hoher Dichte
- eine gute Kontrollierbarkeit und Langzeitstabilität
- die Zerstäubbarkeit von Legierungen und Verbindungen aus Materialien sehr unterschiedlichen Dampfdrucks
- die Herstellung von Verbindungen mit metallischen Ausgangsmaterialien durch die Verwendung reaktiver Prozessgase
- geringe Kosten und gute Skalierbarkeit

Der Prozess basiert auf der Zerstäubung (engl. *sputtering*) des abzuscheidenden Materials durch Zündung einer Glimmentladung und der anschließenden Kondensation auf einem Substrat. In der einfachsten Ausführung wird hierzu in einer Vakuumkammer zwischen den beiden Elektroden eines Plattenkondensators eine Hochspannung angelegt. Anode und Kathode bilden das Substrat und das zu zerstäubende Material, welches auch als *Target* bezeichnet wird. Als Prozessgas wird in der Regel Argon verwendet. Der Prozess wird im Bereich der anormalen Glimmentladung betrieben in dem die Entladung gewöhnlich die gesamte Kathode bedeckt. Der Entladestrom nimmt dabei mit steigender Spannung zu. Im Potentialverlauf der Entladung werden positiv geladene Plasmaspezies auf das Target beschleunigt und führen dort zum Materialabtrag. Das zerstäubte Material passiert im Anschluss die Entladezone und scheidet sich u. a. auf dem Substrat ab.

In Abbildung 4.1 ist ein moderner Aufbau in Dioden-Konfiguration skizziert, wie er auch in dieser Arbeit zum Einsatz kam. Die Kathode ist von einer Abschirmung umgeben,

Abbildung 4.1: Schematische Darstellung eines Aufbaus zur Magnetron-Kathodenzerstäubung (nach [138], mit freundlicher Genehmigung von K. Ellmer und IOP Publishing). Aufgeführt sind typische Werte für den Gesamtdruck p , die Gasdichte N_{ges} , die Anzahl der Ionen n_i und Elektronen n_e sowie deren Energie T_e .

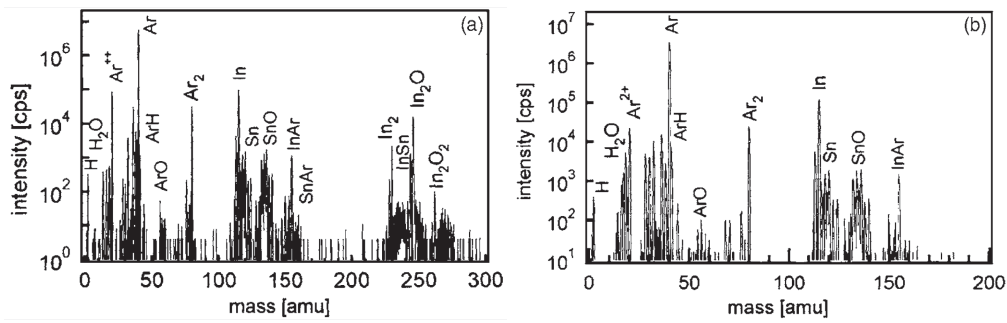
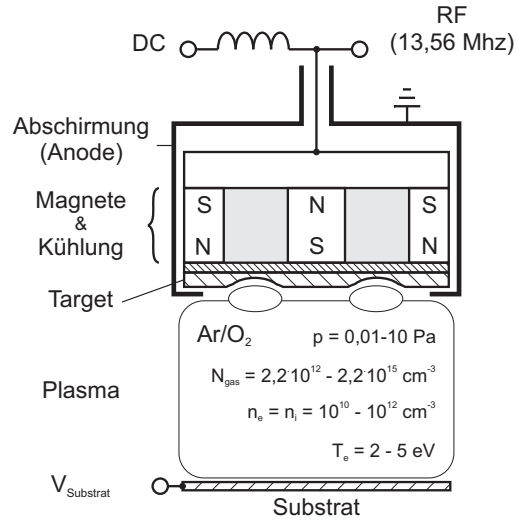


Abbildung 4.2.: Massenspektren von Ionen (a) und neutralen Teilchen (b) im Plasma einer DC-Entladung (Reprinted with permission from [140]. Copyright 2007, AIP Publishing LLC.). Die Messungen erfolgten gegenüber einem ITO-Target mittels eines Plasmamonitors.

welche als Anode dient und um ein sogenanntes planares Magnetron erweitert. Letzteres besteht aus Permanentmagneten, die auf der Targetrückseite platziert sind. Die Magnetfeldstärke wird dabei so gewählt, dass nur die Elektronen, nicht aber die deutlich schwereren Ionen in ihrer Bewegung beeinflusst werden. Die Anordnung der Magnete erfolgt derart, dass die Feldlinien auf der Targetvorderseite geschlossen sind (*balanced Magnetron*) und die Elektronen im elektrischen und magnetischen Feld auf Spiralbahnen vor der Targetoberfläche gezwungen werden. Dadurch steigt die Ionisierungswahrscheinlichkeit der Gasatome und es resultiert eine höhere Plasmadichte in einem begrenzten Bereich vor dem Target. Das Arbeiten mit höheren Stromdichten bei vergleichsweise niedrigen Drücken wird so möglich, was eine deutliche Steigerung der Depositionsrate zur Folge hat [139]. Nachteilig ist der aufgrund des lokal konzentrierten Plasmas inhomogenen Materialabtrag des Targets (Ausbildung eines Erosionsgrabens).

Die Abläufe im Plasma sind aufgrund der komplexen Vorgänge noch nicht in allen Details verstanden. Allgemein können Plasmen als quasi-neutrale Gase angesehen werden, in denen Elektronen und Ionen neben neutralen atomaren und molekularen Spezies vorhanden sind. Atome, Moleküle und Ionen können hierbei auch in angeregten Zuständen

vorliegen. Ionisationsgrade in der Größenordnung von $\sim 10^{-4}$ sind typisch für die in Sputterprozessen auftretenden Plasmen [141]. Damit können die Prozessgase als relativ schwach ionisiert angesehen werden. Beispielhaft sind in Abbildung 4.2 die Massenspektren von Ionen und neutralen Teilchen gezeigt, die während der Zerstäubung eines ITO-Targets das Substrat erreichen [140]. Neben Teilchen aus der Gasphase (Argon, Sauerstoff, Wasserstoff und Wasser) wurde auch eine Fülle von Species die dem Target entstammen detektiert: In^+ , In_2^+ , Sn^+ , InSn^+ , SnO^+ , In_2O^+ , In_2O_2^+ und InO_3^+ . Auch Reaktionen zwischen Ionen und neutralen Teilchen wurden nachgewiesen: Ar_2^+ , ArO^+ , InAr^+ , SnAr^+ und In_3O_2^+ .

Der Potentialverlauf zwischen Target und Substrat ist für den gesamten Sputterprozess von grundlegender Bedeutung, da hierdurch maßgeblich die Energieverteilung der auf das Target und Substrat treffenden Partikel gegeben ist. Der Potentialverlauf wird neben kontrollierbaren Parametern wie dem Gasdruck, der Leistung und dem Magnetfeld, wesentlich durch die Art der Anregung bestimmt [138]. Diese lässt sich in Gleichstrom- und Radiofrequenz-Prozesse und Kombinationen aus beiden unterteilen.

Die Gleichstromentladung (DC^1) wird durch Sekundärelektronen aufrechterhalten, welche durch auf das Target treffende Ionen erzeugt werden. Es können nur ausreichend elektrisch leitfähige Materialien zerstäubt werden, da die nötigen Spannungen, um einen Entladestrom fließen zu lassen, sonst nicht aufgebracht werden können. Dieses Problem kann jedoch durch Anregung mit einem Radio-Frequenz-Wechselfeld (RF) umgangen werden. Da die Impedanz mit steigender Frequenz fällt, können durch Anlegen entsprechender Wechselspannungen beliebige Materialien zerstäubt werden. Die verwendeten Frequenzen liegen in einem Bereich von etwa 5–30 MHz [141] und betrug in dieser Arbeit 13,56 MHz. Die Elektronen im Plasma führen dabei oszillierende Bewegungen aus und erhalten so die Entladung aufrecht. Die Beweglichkeit der Elektronen ist hierbei, aufgrund der geringeren Massenträgheit, sehr viel größer als die der Ionen.

Abbildung 4.3 zeigt schematisch den Potentialverlauf zwischen Target und Substrat für eine DC- und eine RF-Anregung des Plasmas. Beide Verläufe ähneln sich qualitativ. Um eine ausreichend große Sekundärelektronenausbeute im DC-Fall zu erreichen, müssen jedoch vergleichsweise hohe Kathodenspannungen angelegt werden [138]. Die Ionisation mittels RF-Anregung ist hingegen deutlich effektiver, was in einem geringeren Potentialabfall vor dem Target resultiert und sich in einer um den Faktor 1,5–2 kleineren Depositionsrate widerspiegelt [138]. Die Entladespannung hat dabei ihren Ursprung in der unterschiedlichen Beweglichkeit von Elektronen und Ionen im oszillierenden elektrischen Feld der Anregung [142]. Somit sind die beiden Ströme zu den Elektroden zunächst nicht gleich. In der Folge kommt es zur Ausbildung einer negativen Spannung², so dass der Gesamtstrom über eine Periode gleich Null ist. Der Vorgang ist schematisch in Abbil-

¹engl.: *direct current*

²Im Englischen auch als *self-bias* beschrieben.

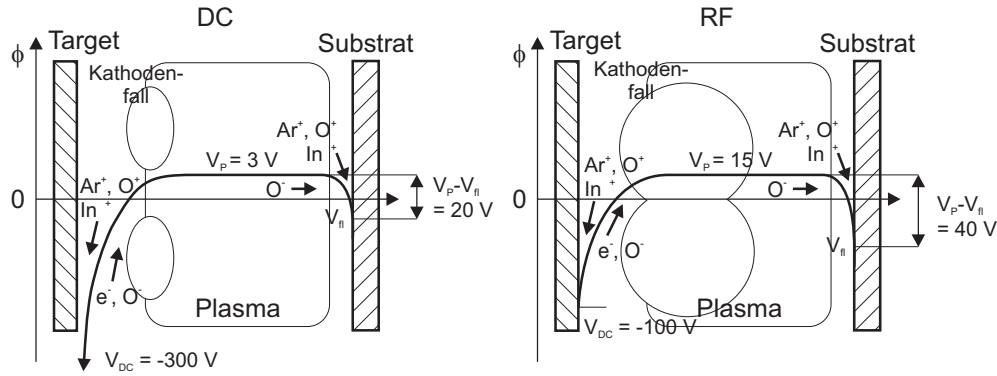
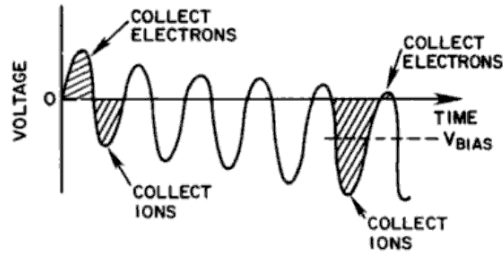


Abbildung 4.3.: Unterschiede im Potentialverlauf zwischen DC- und RF-Anregung während der Magnetron-Kathodenerstäubung für den Fall eines elektrisch isolierten Substrats (nach [138], mit freundlicher Genehmigung von K. Ellmer und IOP Publishing). Exemplarisch sind typische Werte für das Plasmapotential V_p und die sich an Kathode und Substrat einstellenden Spannungen V_{DC} bzw. V_{fi} gegeben.

Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Ausbildung des Potentials einer Kathode in RF-Anregung (Reprinted from [142], with permission from Elsevier.).



dung 4.4 dargestellt. Die Asymmetrie der Potentialverteilung in RF-Anregung ist wesentlich durch das Flächenverhältnis der beiden Elektroden bestimmt [141, 143]. Auch bei der Gleichstromentladung kommt es in ähnlicher Weise zur Ausbildung eines negativen Potentials am Substrat, sofern dieses isoliert ist (engl. *floating*). Allerdings ist die sich ausbildende Spannung im Vergleich zur RF-Anregung deutlich kleiner. Grundsätzlich ist es möglich den Potentialverlauf vor dem Substrat durch Anlegen einer Spannung zu verändern. Wird das Substrat geerdet, so entspricht der Potentialabfall genau dem Plasmapotential V_p in Abbildung 4.3. Es muss somit berücksichtigt werden, dass es in Folge eines sich ändernden Schichtwiderstands auch während der Abscheidung zur Ausbildung einer neuen Potentialverteilung kommen kann (siehe Kapitel 10.1).

Neben dem Target wird auch das Substrat mit energetischen Teilchen bombardiert. Hierzu zählen neben Elektronen neutrale aus der Targetoberfläche geschlagene Atome und Moleküle. Sie besitzen Energien im Bereich von 3–10 eV [141]. Es können jedoch auch neutrale Teilchen mit deutlich höheren Energien auf das Substrat treffen.³ Diese werden zunächst als Ionen im Kathodenfall beschleunigt bevor es zur Neutralisierung und Reflektion an der Targetoberfläche kommt [141, 144]. Mit steigender Targetmasse nimmt dabei auch die Reflektionswahrscheinlichkeit zu [145]. Positiv und negativ geladene Ionen, die im Anodenfall beschleunigt werden bzw. genug Energie haben diesen zu überwinden

³Im Englischen auch als *reflected neutrals* bezeichnet.

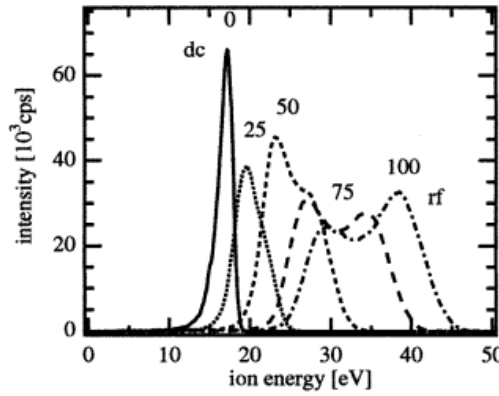


Abbildung 4.5: Energieverteilung von auf einem elektrisch isolierten Substrat auftreffenden $^{36}\text{Ar}^+$ -Ionen in Abhängigkeit des relativen Leistungsanteils $P_{DC}/(P_{DC}+P_{RF})$ in Prozent (aus [138], © IOP Publishing. Reproduced by permission of IOP Publishing. All rights reserved.).

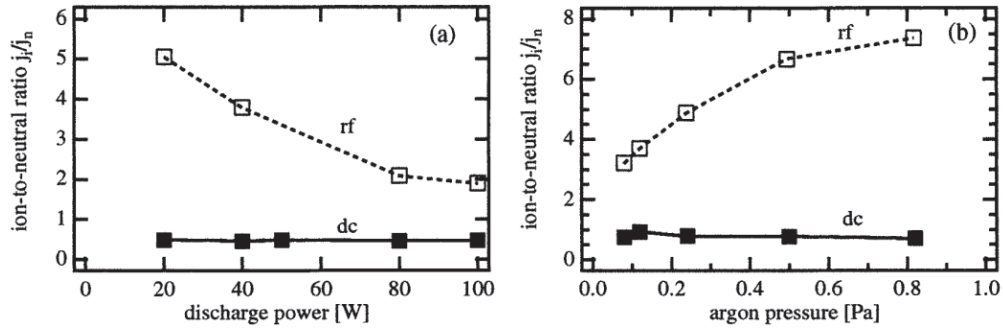


Abbildung 4.6.: Ar^+/Zn -Verhältnis in Abhängigkeit der Leistung und des Prozessdrucks für DC- und RF-Anregung (aus [138], © IOP Publishing. Reproduced by permission of IOP Publishing. All rights reserved.).

bombardieren ebenfalls das Substrat (siehe Abbildung 4.3).

Aufgrund der verschiedenen Potentialverläufe unterscheiden sich Anzahl und Energieverteilungen der auf das Substrat treffenden Teilchen deutlich für DC- und RF-Prozesse. Ellmer *et al.* [138, 140, 146, 147] haben in verschiedenen Arbeiten die Unterschiede zwischen beiden Prozessen am Beispiel der Magnetron-Kathodenzerstäubung von ZnO und ITO untersucht. Unter anderem wurden dabei die Energieverteilungen von Ionen, die auf ein elektrisch isoliertes Substrat treffen gemessen. Wesentliche Punkte sollen hier exemplarisch zusammengefasst werden, um die Besonderheiten der beiden Prozesse zu verdeutlichen:

- Positiv geladene Ionen zeigen höhere Durchschnittsenergien und wesentlich breitere Verteilungen mit RF-Anregung (vergleiche Abbildung 4.5).
- Das Verhältnis von Ionen zu neutralen Teilchen ist deutlich höher für eine RF-Anregung (siehe Abbildung 4.6).
- Der Anteil von Atom-Ionen gegenüber Molekül-Ionen (O^+/O_2^+ und Zn^+/ZnO^+) ist sehr viel größer in RF-Plasmen. Dies wird mit der höheren Elektronenenergie und Dichte in Zusammenhang gebracht, welche die Dissoziation begünstigen. Die größere Anzahl hoch reaktiver O^+ -Ionen spiegelt sich in einer Senkung des benötigten

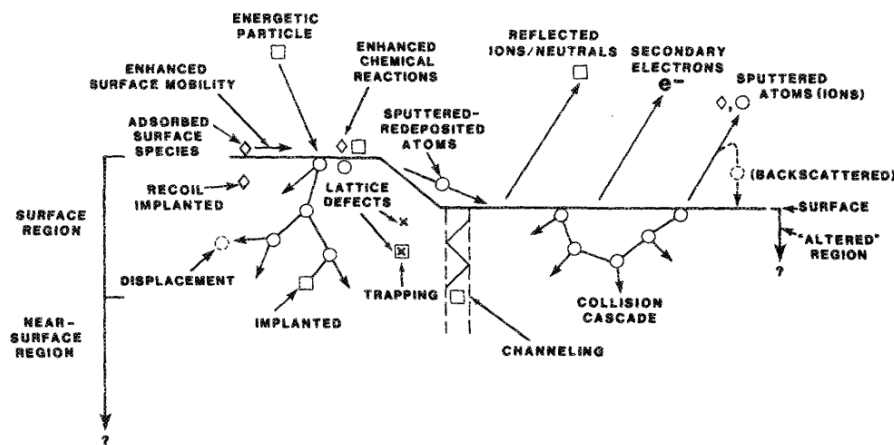


Abbildung 4.7.: Wechselwirkungsprozesse energetischer Teilchen mit Oberflächen
(Reprinted with permission from [148]. Copyright 1989, AIP Publishing LLC.).

Sauerstoffgehalts im Prozessgas wider, um die ZnO-Schichten vollständig zu oxidieren.

- Die thermische Belastung des Substrats ist deutlich höher in RF-Entladungen. Der Energieeintrag durch Ionen ist hier dominant, während in DC-Prozessen aufgrund des höheren Kathodenfalls die Erwärmung durch reflektierte Ar-Atome (*reflected neutrals*) überwiegt. Ihre Energie nimmt mit steigendem Druck, wegen der sinkenden mittleren freien Weglänge, stark ab (sinkende thermische Belastung in DC-Entladungen). Aufgrund der kürzeren Strecke, die im Anodenfall beschleunigte Ionen zurücklegen, ist deren Energie weniger druckabhängig (konstante thermische Belastung im mittleren Druckbereich für RF-Prozesse).

Ebenso wie die Vorgänge im Plasma selbst ist auch dessen Wechselwirkung mit Oberflächen komplex. Mattox [148] hat die verschiedenen Prozesse zwischen energetischen Teilchen und Oberflächen zusammengefasst. Eine Übersicht ist in Abbildung 4.7 gegeben. Welche Mechanismen dominieren ist stark von der Energie und Masse der auftreffenden Teilchen abhängig. Einige Prozesse treten zudem nur für spezielle Kristallorientierungen der Oberfläche auf (*channeling*). Neben den für das Filmwachstum allgemein wichtigen Einflussgrößen, wie der Temperatur und der Wechselwirkung zwischen Substrat und Schicht können diese Prozesse das Wachstum stark beeinflussen und Änderungen der Kornstruktur, des Spannungszustands, der Textur oder der Zusammensetzung hervorrufen, um nur einige zu nennen (siehe auch Kapitel 3).

Bei der Abscheidung von Verbindungen stellt die Zugabe eines Reaktivgases u. U. eine weitere Möglichkeit dar, Einfluss auf die Zusammensetzung des Plasmas und damit der wachsenden Schicht zu nehmen. So können selbst bei der Verwendung keramischer Targets die elektronischen und strukturellen Eigenschaften dünner TCO-Filme in einem sehr weiten Bereich gezielt über den Sauerstoffanteil im Prozessgas kontrolliert werden [24, 35, 149].

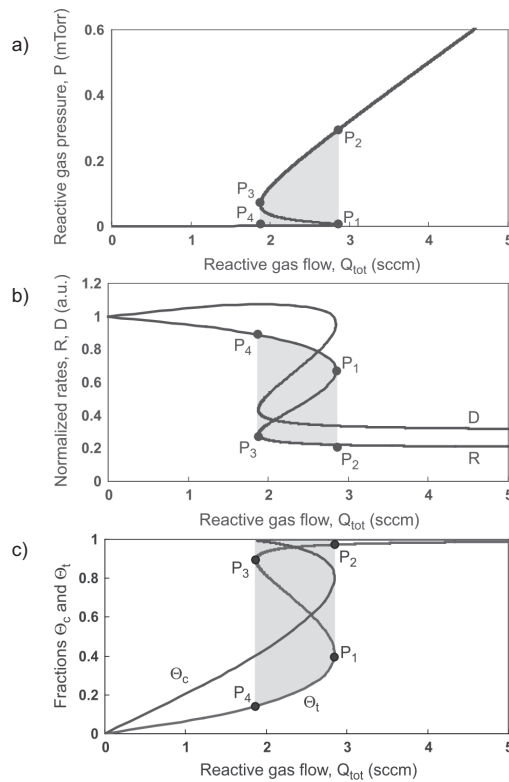


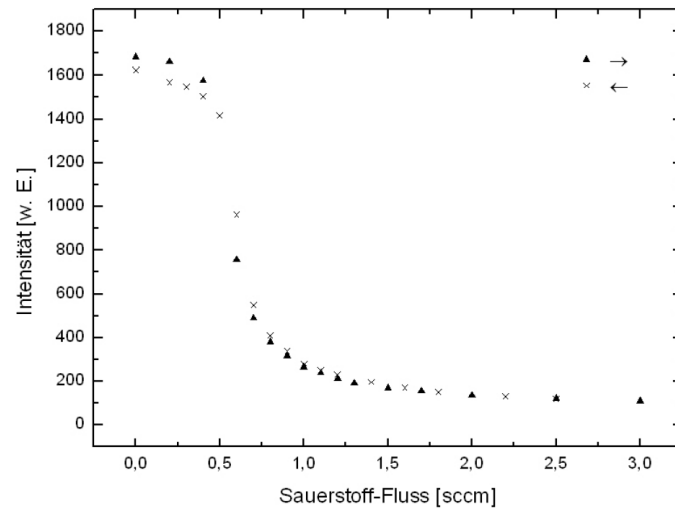
Abbildung 4.8: Simulation der Kathodenzerstäubung metallischer Targets mit reaktiven Gasen. Dargestellt sind der Reaktivgas-Partialdruck (a), die Erosionsrate R und die Depositionsrate D (b) sowie der Bedeckungsgrad des Targets Θ_t und des Films Θ_c (c) gegenüber dem Reaktivgas-Fluss (Reprinted from [150], with permission from Elsevier.). Ohne Prozesskontrolle erfolgen die Übergänge in den grau hinterlegten Bereichen in Form einer Hysterese zwischen den Punkten $P_1 \rightarrow P_2$ (steigender Fluss) und $P_3 \rightarrow P_4$ (sinkender Fluss).

Noch größere Freiheit, um die gewünschte Stöchiometrie einzustellen bietet die Methode der reaktiven Kathodenzerstäubung (engl. *reactive sputtering*). Anstelle eines keramischen Targets kommt ein elementares, meist metallisches Target zum Einsatz. Auf diese Weise kann durch Wahl des Reaktivgas-Anteils die Zusammensetzung von metallisch bis überstöchiometrisch variiert werden. Die Kontrolle des Prozesses ist jedoch schwierig, da bei Steuerung des Reaktivgas-Flusses Instabilitäten auftreten. Nur über eine effektive Kontrolle des Reaktivgas-Partialdrucks können durchgängig stabile Prozessbedingungen erreicht werden. Dies erfordert allerdings weiteren technischen Aufwand.

Wie in Abbildung 4.8 a) gezeigt, sind die Erosions- und Depositionsrate keine eindeutige Funktion des Reaktivgas-Flusses [150]. Vielmehr gibt es einen Hysteresebereich. Die Raten steigen bzw. sinkt für verschiedene Werte des Gasflusses. Betrachtet man den zugehörigen Verlauf des Reaktivgas-Partialdrucks (Abbildung 4.8 b)) findet sich dieses Verhalten wieder. Es ist ersichtlich, dass nur die Bereiche oberhalb und unterhalb des Übergangsbereichs ohne eine Kontrolle des Gasflusses zugänglich sind. Gerade der Übergangsbereich ist jedoch von technischem Interesse, da zum einen qualitativ hochwertige Schichten stöchiometrischer Zusammensetzung hergestellt werden können und zum anderen hohe Abscheideraten erzielt werden. Die Filmeigenschaften sind häufig sogar besser als von Schichten, die auf dem unteren Ast in Abbildung 4.8 prozessiert werden [151].

Ursächlich für den Ursprung der Hysteresen von Rate und Partialdruck ist die Tatsache, dass sowohl das zerstäubte Metall als auch das Target als *Getter*-Pumpe wirken. Der Verlauf des Reaktivgas-Partialdrucks ergibt sich dabei wie folgt: Zu Beginn (für kleine

Abbildung 4.9: Intensität der optischen Al-Emission bei 395,5 nm eines Plasmas in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses (aus [152]). Die Messung erfolgte während der Magnetron-Kathodenzerstäubung eines 2'' großen Al-Targets in RF-Anregung mit einer Leistung von 40 W, einem Gesamtfluss von 20 sccm und bei einem Prozessdruck von 0,5 Pa.



Reaktivgas-Flüsse) wird der Großteil des eingeleiteten Reaktivgases durch Verbindungsbildung „abgepumpt“. Die Bindung des Reaktivgases ist dabei sehr effektiv und um so größer je höher die Reaktivität zwischen Metall- und Gasatomen ist. Der Partialdruck des reaktiven Gases bleibt daher zunächst annähernd konstant. Mit zunehmendem Fluss steigt aber der Bedeckungsgrad des Targets, da auch dieses mit den Gasatomen reagiert (vgl. Abbildung 4.8 c)). Die Erosionsrate für die sich bildende Verbindung ist dabei in der Regel deutlich geringer als für das Metall. Mit zunehmendem Gasfluss steigt somit der Bedeckungsgrad bis schließlich ein kritischer Wert erreicht ist. Der Partialdruck des Reaktivgases steigt nun schlagartig an, da die Pumpwirkung des zerstäubten Metalls nicht mehr ausreicht. Der weitere Verlauf ist linear, wie für ein keramisches Target zu erwarten. Der Verlauf der sich bei der Reduktion des Gasflusses ergibt, erklärt sich analog. Erst wenn die Verbindungs-Schicht auf der Targetoberfläche ausreichend klein ist, kann eine Getter-Wirkung der Metallatome einsetzen. Aufgrund der vorangegangenen Betrachtungen wird der obere Zweig in Abbildung 4.8 a) auch als metallischer Modus und der untere als oxidischer Modus bezeichnet.

Ein stabiler Betrieb im Übergangsbereich und eine Prozessierung zwischen P_1 und P_3 kann nur durch eine Kontrolle des Reaktivgas-Partialdrucks ermöglicht werden. Hierzu wird für gewöhnlich ein geschlossener Regelkreis installiert, der eine aktive Prozesskontrolle erlaubt. In der Regel wird entweder die Leistung bei konstantem Reaktivgas-Fluss oder der Reaktivgas-Fluss bei konstantem Strom kontrolliert. Die Messung des Partialdrucks kann dabei direkt oder indirekt über eine andere Prozessgröße erfolgen. Für weitere Details sei auf einen Übersichtsartikel von Sproul *et al.* [151] verwiesen.

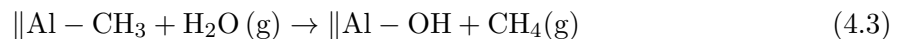
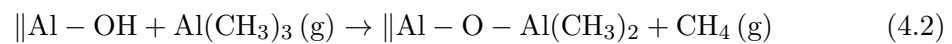
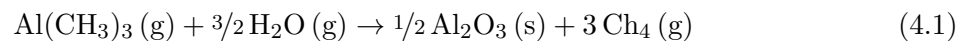
Berg *et al.* [150] haben den Einfluss vieler Parameter auf die reaktive Kathodenzerstäubung modelliert. Aus ihren Berechnungen geht hervor, dass für sehr hohe Pumpleistungen und kleine Targetflächen die Hysterese verschwindet. Dies wurde auch anhand der optischen Emission des Plasmas für den in dieser Arbeit verwendeten Prozess der reaktiven Magnetron-Kathodenzerstäubung von Aluminium bestätigt, wie in Abbildung 4.9

gezeigt. Eine Prozesskontrolle ist somit nicht nötig.

4.2. Atomlagendeposition

Bei der Atomlagendeposition (ALD) macht man sich selbstterminierende Gas-Festkörper-Reaktionen zu Nutze, die sequentiell ablaufen. Die Vorteile gegenüber gerichteten PVD-Prozessen⁴ werden in einer gleichmäßigen Bedeckung auch großer unebener Substrate (keine Schatteneffekte) und der guten Kontrollierbarkeit der Schichtdicke gesehen [153]. Im Gegensatz zu CVD-Prozessen⁵ führt die Selbstterminierung der Reaktionen zu einer Unabhängigkeit der Abscheiderate vom lokalen Gasfluss. Beispielhaft soll im Folgenden kurz die Abscheidung von Al_2O_3 mittels Trimethyl-Aluminium (TMA) als Präkursor und Wasser als Reagenz betrachtet werden. Für eine weiterführende Lektüre sei z. B. auf einen Übersichtsartikel von Puurunen [153] verwiesen.

Die Reaktion von TMA mit Wasser gemäß Gleichung 4.1 läuft bei der ALD in zwei getrennten Halbzyklen ab, wie im folgenden dargestellt:



Zunächst führt ein TMA-Puls zur Chemisorption des Präkursors auf dem Substrat (Gleichung 4.2). Es wird dabei davon ausgegangen, dass die TMA-Moleküle unter Abspaltung von Methan mit $-\text{OH}$ -Gruppen auf der Substratoberfläche reagieren. Bedeckt eine vollständige Monolage das Substrat können keine weiteren TMA-Moleküle chemisorbieren und werden abgepumpt. Die Reaktion ist selbstterminierend. Gleichung 4.3 zeigt die Reaktion mit Wasser im zweiten Halbzyklus, der mit einem Wasserpuls beginnt. Die Wassermoleküle reagieren dabei mit den $-\text{CH}_3$ -Gruppen an der Oberfläche unter Bildung von Methan. Auf diese Weise wird eine erneute Hydroxylierung der Substratoberfläche erreicht und die Abscheidung einer zweiten Monolage kann nach Abpumpen überschüssigen Wasserdampfs erfolgen. Somit ist es möglich die Schichtdicke anhand der Zyklenzahl präzise zu kontrollieren.

4.3. Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie ist eine sehr oberflächensensitive Methode zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung, der vorliegenden Bindungsverhältnisse

⁴engl.: *physical vapor deposition*

⁵engl.: *chemical vapor deposition*

und der elektronischen Struktur. Sie ist daher ideal für die Untersuchung von Halbleiteroberflächen und -grenzflächen geeignet. Im Folgenden sollen nur einige grundlegende Aspekte beleuchtet werden. Für tiefergehende Betrachtungen sei z. B. auf die Referenzen [154–161] verwiesen, die soweit nicht anders angegeben Grundlage für dieses Kapitel sind.

Messprinzip

Das Messprinzip der Photoelektronenspektroskopie basiert auf dem äußeren Photoelektrischen Effekt, wonach Photoelektronen durch Beleuchtung mit elektromagnetischer Strahlung aus einer Probe herausgelöst werden können. Der Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie E_{kin}^P der Photoelektronen und der eingestrahnten Energie $h\nu$ wurde erstmals von Einstein [162] beschrieben:

$$E_{kin}^P = h\nu - E_B - \phi_P \quad (4.4)$$

Damit das Photoelektron die Probe verlassen kann, muss demnach mindestens seine Bindungsenergie E_B (bezogen auf das Fermi-Niveau) und die Austrittsarbeit ϕ_P der Probe aufgebracht werden. Bei bekannter Anregungsenergie lässt sich die Bindungsenergie der Elektronen nun durch Messung ihrer kinetischen Energie bestimmen. Dabei macht man sich zu Nutze, dass sich die Fermi-Niveaus von Probe und Spektrometer im elektrischen Kontakt angleichen und die Photoelektronen auf ihrem Weg zum Detektor die Potentialdifferenz der Austrittsarbeiten von Probe und Spektrometer überwinden müssen:

$$\begin{aligned} E_{kin}^S &= h\nu - E_B - \phi_P + (\phi_P - \phi_S) \\ &= h\nu - E_B - \phi_S \end{aligned} \quad (4.5)$$

Einzig Unbekannte ist die Austrittsarbeit des Spektrometers ϕ_S , welche als konstant angesehen werden kann und durch Messung eines metallischen Standards zugänglich ist. Die Kalibrierung erfolgt derart, dass die Fermienergie des Spektrometers mit dem Ursprung der Bindungsenergieskala übereinstimmt.

Für die Bestimmung der Austrittsarbeit einer Probe nutzt man inelastisch gestreute Elektronen, die den Untergrund einer Messung bilden. Dieser bricht an der sog. Sekundärelektronenkante (SEK) bei $E_{kin}^P = 0 \text{ eV}$ ab (vgl. Abbildung 4.11), da Elektronen mit geringeren Energien die Probe nicht mehr verlassen können. Durch die Potentialdifferenz zwischen Probe und Spektrometer werden diese Elektronen bei

$$E_{kin}^S = \phi_P - \phi_S \quad (4.6)$$

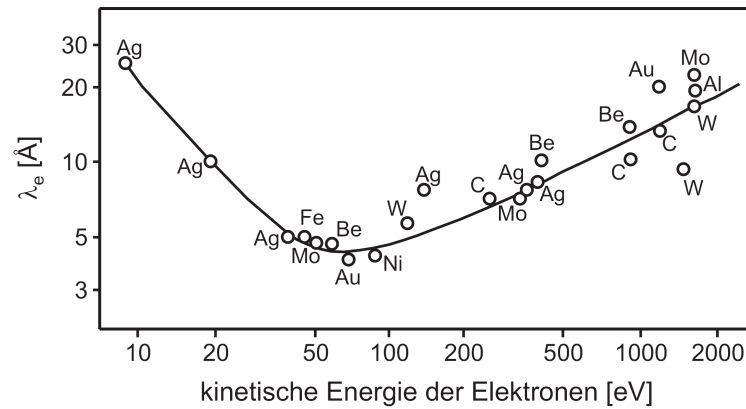


Abbildung 4.10.: Mittlere freie Weglänge von Photoelektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie [163, 164]. (aus [35])

detektiert. Substitution in Gleichung 4.5 liefert:

$$\phi_P = h\nu - E_B(SEK) \quad (4.7)$$

Die Austrittsarbeit der Probe kann folglich einfach durch Messung der Bindungsenergie der Sekundärelektronenkante $E_B(SEK)$ bestimmt werden.

Oberflächenempfindlichkeit

Die hohe Oberflächenempfindlichkeit der Photoelektronenspektroskopie ist auf die geringe mittlere freie Weglänge der Photoelektronen zurückzuführen. Abbildung 4.10 zeigt den Verlauf dieser Größe in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Photoelektronen. Bei ca. 50–70 eV ist die mittlere freie Weglänge mit etwa 0,5 nm am geringsten. Für höhere und niedrigere Energien steigt sie wieder an. Da die kinetische Energie sowohl mit der Bindungsenergie, als auch mit der Anregungsenergie variiert, haben beide Größen Einfluss auf die Oberflächenempfindlichkeit. Durch die Wahl geeigneter Lichtquellen ist es somit möglich die Informationstiefe gezielt einzustellen. Neben Röntgenröhren mit unterschiedlichen Anodenmaterialien und Gasentladungslampen werden deshalb vor allem Messungen an Elektronensynchrotrons durchgeführt, die eine Durchstimmung der Anregungsenergie vom infraroten bis in den hochenergetischen Röntgenbereich des elektromagnetischen Spektrums ermöglichen.

Chemische Zusammensetzung

Aufgrund der hohen Oberflächenempfindlichkeit kann die Photoelektronenspektroskopie dazu genutzt werden die chemische Zusammensetzung von Oberflächen zu untersuchen. Hierzu werden die integralen Intensitäten der Rumpfniveau-Emissionen eines Elements

nach einer Untergrundkorrektur der Spektren herangezogen. Die Intensität einer Emissionslinie ist dabei von einer Reihe von Einflussgrößen abhängig (z. B. von der Dichte des zu detektierenden Elements, dem Wirkungsquerschnitt, der mittleren freien Weglänge und verschiedenen apparativen Größen). Absolute Genauigkeiten liegen daher im Bereich von 10 %, wohingegen die Reproduzierbarkeit relativer Messungen hoch ist. Unter Verwendung tabellierter Empfindlichkeitsfaktoren S für die unterschiedlichen Emissionslinien [158], die die Wirkungsquerschnitte und apparativen Einflussgrößen beinhalten, lässt sich die Konzentration c_x eines Elements einer Verbindung in Atomprozent wie folgt aus den gemessenen Intensitäten I_x berechnen:

$$c_x = \frac{I_x/S_x}{\sum_x I_x/S_x} \quad (4.8)$$

Schichtdickenbestimmung

Die Photoelektronenspektroskopie kann auch dazu genutzt werden Schichtdicken zu bestimmen. Dabei macht man sich zu Nutze, dass die Intensität einer Emissionslinie exponentiell von der mittleren freien Weglänge λ und dem Winkel θ unter dem die Photoelektronen detektiert werden abhängt. Unter der Annahme glatter Schichten homogener Dicke lässt sich dann anhand winkelabhängiger Messungen die Schichtdicke berechnen. Im einfachsten Fall kann jedoch die Schichtdicke aus der Dämpfung der Intensität einer Substratlinie nach Abscheidung einer dünnen Schicht bestimmt werden:

$$\frac{I_d}{I_0} = \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos \theta}\right) \quad (4.9)$$

Chemische Verschiebung

Eine weitere Besonderheit der Photoelektronenspektroskopie ist die Möglichkeit zwischen verschiedenen chemischen Umgebungen eines Elements zu unterscheiden. So ist die Bindungsenergie abhängig von der lokalen Elektronendichte. Dieser Umstand erlaubt es zwischen verschiedenen Oxidationszuständen zu unterscheiden, die mitunter in Bindungsenergieunterschieden von einigen Elektronenvolt resultieren. Liegt ein Element gleichzeitig in verschiedenen Bindungszuständen vor, so können in Abhängigkeit der Bindungsenergieunterschieden auch asymmetrische Profilformen beobachtet werden. Generell gilt, dass sich mit abnehmender Elektronendichte die Bindungsenergie erhöht und umgekehrt. Allerdings finden sich auch Ausnahmen von dieser Regel, so dass es für die Datenanalyse ratsam ist auf tabellierte Werte (z. B. in [158, 165]) zurückzugreifen.

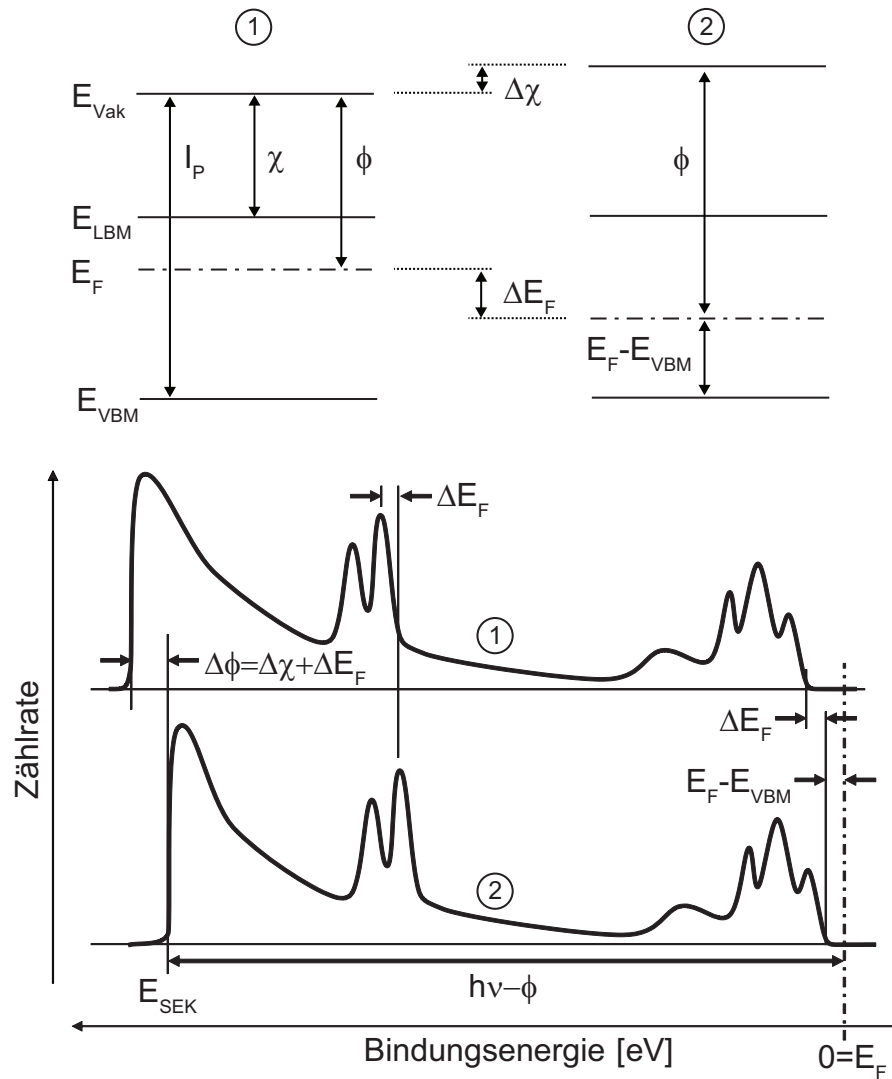


Abbildung 4.11.: Bindungsenergieverschiebungen in Photoelektronenspektren in Abhängigkeit von Änderungen der Oberflächenpotentiale eines Halbleiters (nach [161], mit freundlicher Genehmigung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft). Änderungen des Fermi-Niveaus ΔE_F finden sich in einer Verschiebung aller charakteristischen Emissionslinien und des Valenzbandmaximums E_{VBM} wieder. Änderungen der Austrittsarbeit ϕ bedingen eine Verschiebung der Sekundärelektronenkante E_{SEK} , so dass eine Änderung der Elektronenaffinität $\Delta\chi$ bestimmt werden kann. Das Ionisationspotential I_P ergibt sich aus der Summe von Austrittsarbeit und dem Abstand zwischen Valenzbandmaximum und Fermi-Niveau.

Änderung der Oberflächenpotentiale

Nicht alle Bindungsenergieänderungen sind auf chemische Verschiebungen zurückzuführen. Änderungen des Fermi-Niveaus im Fall halbleitender Proben können ebenso Verschiebungen der Rumpfniveau-Emissionen bedingen. Der Sachverhalt soll kurz am Beispiel von Abbildung 4.11 skizziert werden. Sinkt das Fermi-Niveau an der Probenoberfläche ändert sich dessen Abstand zum Valenzband $E_F - E_{VB}$ um ΔE_F . Zwangsläufig verkleinert sich auch der Abstand jedes Rumpfniveaus zum Fermi-Niveau um den gleichen Betrag. Da die Fermi-Energie der Probe als Referenzniveau definitionsgemäß bei einer Bindungsenergie von Null Elektronenvolt liegt, macht sich der geringere energetische Abstand in einer Verschiebung aller spektralen Linien zu niedrigeren Bindungsenergien bemerkbar.

Die Verschiebung des Fermi-Niveaus in der Bandlücke führt auch zu einer Zunahme der Austrittsarbeit ϕ , dem Abstand zwischen Fermi-Energie E_F und Vakuumniveau E_{Vak} . Diese Änderung findet sich in einer Verschiebung der Sekundärelektronenkante wieder. Die Austrittsarbeit ist jedoch nicht allein von Änderungen des Fermi-Niveaus abhängig, sondern auch von der Elektronenaffinität χ , dem Abstand zwischen Leitungsbandminimum E_{LBM} und Vakuumniveau. Änderungen des Oberflächendipols können diese Größe verändern, so dass folgender Zusammenhang gilt:

$$\Delta\phi = \Delta\chi + \Delta E_F \quad (4.10)$$

Anhand der Verschiebung der Bindungsenergien der Rumpfniveau-Emissionen bzw. des Valenzbandmaximums und der Sekundärelektronenkante lassen sich somit beide Beiträge separieren und eine Zunahme von χ in Abbildung 4.11 ableiten.

Bandanpassungen an Halbleitergrenzflächen

Die Photoelektronenspektroskopie kann auch genutzt werden, um die Bandverläufe an Halbleitergrenzflächen zu bestimmen. Hierfür wird mit einer Messung der Rumpfniveau-Emissionen, des Valenzbands und der Sekundärelektronenkante des Substrats begonnen. Anschließend werden schrittweise dünne Schichten des Kontaktmaterials aufgebracht und nach jeder Deposition wird erneut eine Messung durchgeführt. Das Experiment endet sobald keine Substratemissionen aufgrund der Dämpfung durch die wachsende Schicht mehr messbar sind. Wichtig ist hierbei, dass zwischen Abscheidung und Messung keine Kontamination der Oberflächen durch Adsorbate erfolgt, um Änderungen der Oberflächenpotentiale zu vermeiden (siehe Abschnitt 5.1).

Anhand der aufgezeichneten Bindungsenergieverschiebungen lassen sich die Verläufe der Valenzbänder von Substrat und Schicht sowie eventuell vorhandene Banddiskontinuitäten bestimmen. Da sich bei der Abscheidung die beiden Valenzbandemissionen überla-

gern, werden jedoch die Bindungsenergien der Rumpfniveaus von Substrat und Schicht für die Auswertung verwendet. Hierfür macht man sich zunutze, dass der Abstand zwischen Rumpfniveau und Valenzbandmaximum konstant ist [166]. Abweichungen können auf Grenzflächenreaktionen oder auf Änderungen der elektronischen Struktur hindeuten, was z. B. für ITO-Schichten gezeigt wurde [24, 26]. In der Regel verlaufen die Bindungsenergieverschiebungen der Rumpfniveau-Emissionen jedoch parallel zu der des Valenzbandmaximums. Die Versätze für die Substrat- und Schichtemissionen sind in der ersten bzw. letzten Messung zugänglich, da die entsprechenden Valenzbandspektren keine Überlagerungen aufweisen. Eventuell vorhandene Valenzbanddiskontinuitäten lassen sich bei mittleren Schichtdicken aus dem Versatz der so gewonnenen Valenzbandverläufe von Schicht und Substrat bestimmen, da für zu geringe Schichtdicken die Bandstruktur der aufwachsenden Schicht noch nicht voll entwickelt ist. Dies kann sich z. B. darin äußern, dass die Rumpfniveau-Emissionen von Schicht bzw. Substrat für die ersten Depositionsschritte nicht parallel verlaufen. Weitere Informationen über Grenzflächendipole lassen sich aus dem Verlauf der Austrittsarbeit und dem Ionisationspotential gewinnen (vgl. z. B. Kapitel 10).

4.4. Röntgenbeugung

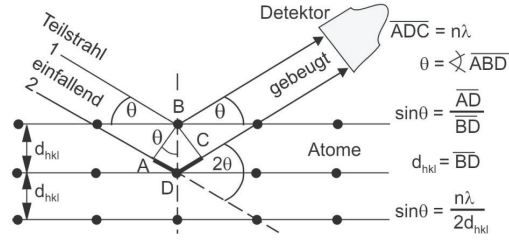
Die Röntgenbeugung (XRD⁶) stellt eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung der kristallinen Struktur von Festkörpern dar. Aufgrund ihres zerstörungsfreien Charakters nimmt sie eine zentrale Stellung u. a. in den Material- und Werkstoffwissenschaften ein, um den Zusammenhang zwischen atomarer Struktur, Gefüge und makroskopischen Eigenschaften zu untersuchen [167]. In den folgenden Abschnitten sollen nur wenige grundlegende Aspekte der Röntgenbeugung beleuchtet werden, die für das Verständnis folgender Kapitel notwendig sind. Besonderes Augenmerk soll dabei auf Besonderheiten der Röntgenbeugung an dünnen Schichten gelegt werden. Die folgenden Ausführungen basieren auf den Monographien von Spieß *et al.* [167] und Birkholz *et al.* [168] soweit nicht anders angegeben.

4.4.1. Bragg'sche-Gleichung

Bei der Untersuchung der Struktur kristalliner Feststoffe mit Hilfe der Röntgenbeugung macht man sich zu Nutzen, dass elektromagnetische Strahlung mit der Wellenlänge λ in der Größenordnung der Gitterkonstante a an den Elektronen der Atome elastisch gestreut werden. Es kommt zur Interferenz der gebeugten Strahlen. Aufgrund der periodischen Anordnung der Atome im Kristallgitter treten konstruktive Interferenzen nur für ganz bestimmte Beugungswinkel auf. Aus diesen charakteristischen Beugungsmustern kann eine Vielzahl an strukturellen Informationen gewonnen werden.

⁶engl.:X-ray diffraction

Abbildung 4.12: Reflexion von Röntgenstrahlen an parallelen Netzebenen eines Kristalls und Beschreibung der Beugungsbedingung nach Bragg (Reprinted from [167] with kind permission of Springer Science+Business Media.).



Eine einfache geometrische Betrachtung der Röntgenbeugung nach W. L. Bragg ist in Abbildung 4.12 gezeigt. Ausgehend von der teilweisen Reflexion des Primärstrahls an Netzebenen des zu untersuchenden Kristalls, beträgt der Gangunterschied zweier an verschiedenen parallelen Netzebenen gebeugten Teilstrahlen \overline{ADC} . Aufgrund der resultierenden Phasenverschiebung zwischen den gebeugten Teilstrahlen kommt es nur zu konstruktiver Überlagerung, falls \overline{ADC} ein ganzzahliges Vielfaches von λ ist. Dieser Zusammenhang wird durch die Bragg'sche-Gleichung beschrieben:

$$2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (4.11)$$

In Abhängigkeit des Netzebenenabstands d_{hkl} wird folglich nur für ganz bestimmte Glanzwinkel θ_{hkl} konstruktive Interferenz beobachtet. n steht dabei für die Reflexionsordnung und hkl für die Miller'schen Idizes.

Mit Kenntnis des Kristallsystems und nach Indizierung der Beugungsmaxima (Reflexe) lassen sich aus den nach Gleichung 4.11 bestimmten Netzebenenabständen d_{hkl} die Gitterkonstanten berechnen. Für kubische Kristallsysteme gilt:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.12)$$

4.4.2. Intensität eines Bragg-Reflexes

Eine eingehendere Betrachtung der Beugung von Röntgenstrahlen an polykristallinen Festkörpern kann im Rahmen der kinematischen Beugungstheorie erfolgen. Wie bereits erwähnt findet die Streuung von Röntgenstrahlen an den Elektronen der Kristallite statt. Das Streuvermögen hängt folglich von der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ des Festkörpers ab. Für Streuung an Materie im Allgemeinen kann gezeigt werden, dass die Amplitude der gestreuten Welle durch

$$A(\vec{r}^*) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{2\pi i(\vec{r}^* \cdot \vec{r})} d^3\vec{r} \quad (4.13)$$

beschrieben werden kann. Der Streuvektor $\vec{r}^* = \frac{1}{\lambda}(\vec{s} - \vec{s}_0) = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ ist gemäß Abbildung 4.13 definiert und spannt den reziproken Raum auf. Der Vektor \vec{r} beschreibt hingegen den Abstand zwischen zwei streuenden Volumenelemente $d^3\vec{r}$ im Realraum (siehe Abbildung 4.13).

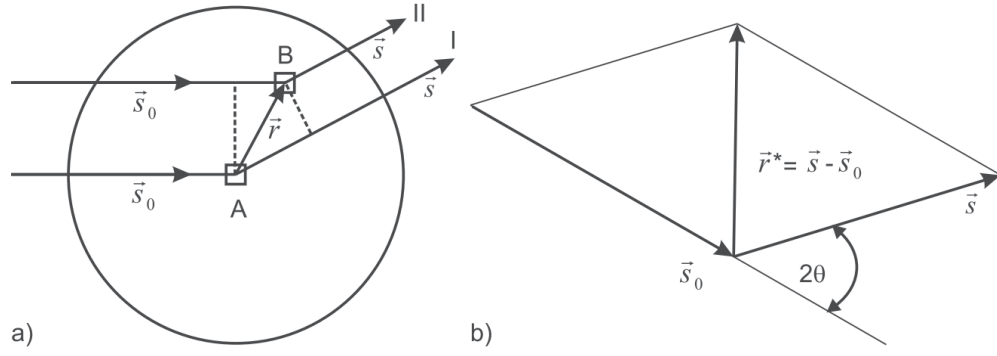


Abbildung 4.13.: (a) Streuung von Röntgenstrahlen an einem Festkörper. \vec{s}_0 und \vec{s} stellen Einheitsvektoren in Richtung des einfallenden bzw. gestreuten Röntgenstrahls dar. (b) Definition des Streuvektors \vec{r}^* (All reprinted from [167] with kind permission of Springer Science+Business Media.).

Betrachtet man die Beugung von Röntgenstrahlen am Kristall lässt sich die Elektronendichte schreiben als:

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3) \quad (4.14)$$

wobei \vec{a}_i Basisvektoren des Gitters und u, v, w ganze Zahlen sind. Die Amplitude der gebeugten Welle ergibt sich dann zu:

$$A(\vec{r}^*) = F(\vec{r}^*) \cdot G(\vec{r}^*) \quad (4.15)$$

Der Strukturfaktor $F(\vec{r}^*)$ beschreibt den Streubeitrag der Elementarzelle und ist die Fourier-Transformierte der Elektronendichteverteilung:

$$F(\vec{r}^*) = F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j(\vec{r}^*) e^{2\pi i(\vec{r}^* \cdot \vec{r}_j)} = \sum_{j=1}^N f_j(\vec{r}^*) e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (4.16)$$

Die Atomformfaktoren f_j beschreiben dabei die Streubeiträge der Atome in der Elementarzelle in Abhängigkeit der Temperatur.

Der Gitterfaktor $G(\vec{r}^*)$ ist durch

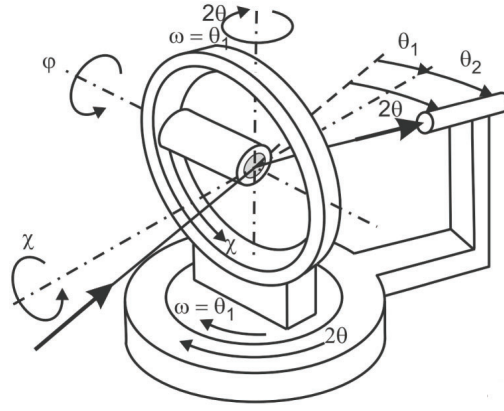
$$G(\vec{r}^*) = \sum_u \sum_v \sum_w e^{2\pi i(u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3) \cdot \vec{r}^*} \quad (4.17)$$

gegeben. Die Exponenten beschreiben die Phasendifferenzen der Streubeiträge der verschiedenen Elementarzellen. $G(\vec{r}^*)$ wird maximal, wenn die drei Laue-Gleichungen erfüllt sind:

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 \cdot \vec{r}^* &= h \\ \vec{a}_2 \cdot \vec{r}^* &= k \\ \vec{a}_3 \cdot \vec{r}^* &= l \end{aligned} \quad (4.18)$$

Trifft die Beugungsbedingung zu, kann gezeigt werden, dass die Intensität der am Kris-

Abbildung 4.14: ω - 2θ -Goniometer mit Eulerwiege (Vierkreis-Goniometer) (Reprinted from [167] with kind permission of Springer Science+Business Media.).



tall gebeugten Röntgenstrahlung für den spezifischen reziproken Gitterpunkt folgender Proportionalität genügt:

$$I_K \propto I_0 \cdot |F(hkl)|^2 \cdot \left(\frac{V_{\text{Kristall}}}{V_{EZ}} \right)^2 \quad (4.19)$$

V_{Kristall} und V_{EZ} stehen jeweils für das Volumen des Kristalls bzw. der Einheitszelle. In Abhängigkeit der Ausdehnung des Kristalls ist I_K auch verschieden von Null, wenn die Laue-Gleichungen nicht exakt erfüllt sind, was u. a. zu der experimentellen Verbreiterung der Beugungsmuster beiträgt. Die integrale Intensität eines Bragg-Reflexes ergibt sich folglich aus der Integration des Intensitätsprofils um den reziproken Gitterpunkt. Um die experimentell beobachteten Intensitäten zu beschreiben, müssen darüber hinaus weitere Skalierungsfaktoren eingeführt werden. Die integrale Intensität kann schließlich wie folgt geschrieben werden:

$$I(hkl) = K \cdot G(\theta) \cdot L(\theta) \cdot P(\theta) \cdot H(hkl) \cdot T(hkl) \cdot |F(hkl)|^2 \cdot A \quad (4.20)$$

mit Konstante K , Geometriefaktor $G(\theta)$, Lorentz-Faktor $L(\theta)$, Polarisationsfaktor $P(\theta)$, Flächenhäufigkeitsfaktor $H(hkl)$, Texturfaktor $T(hkl)$ und Absorptionsfaktor A_G . Im Vergleich zur Röntgenbeugung an Pulvern können die beiden letzt genannten Faktoren zu erheblichen Intensitätsunterschieden bei der Untersuchung dünner Schichten führen. Der Absorptionsfaktor ist von der Beugungsgeometrie abhängig und soll daher eingehender mit weiteren Korrekturen nach Einführung gängiger Messgeometrien näher beleuchtet werden.

4.4.3. Beugungsgeometrien

Zur Röntgenbeugung an dünnen Schichten eignen sich besonders sogenannte Vierkreis-Goniometer, die in Kombination mit diversen Blenden, Monochromatoren, Röntgenröhren und Detektoren eine Vielzahl an Messgeometrien ermöglichen. Abbildung 4.14 zeigt eine Sonderform, ein ω - 2θ -Goniometer mit Euler-Wiege, bei dem die Röntgenröhre un-

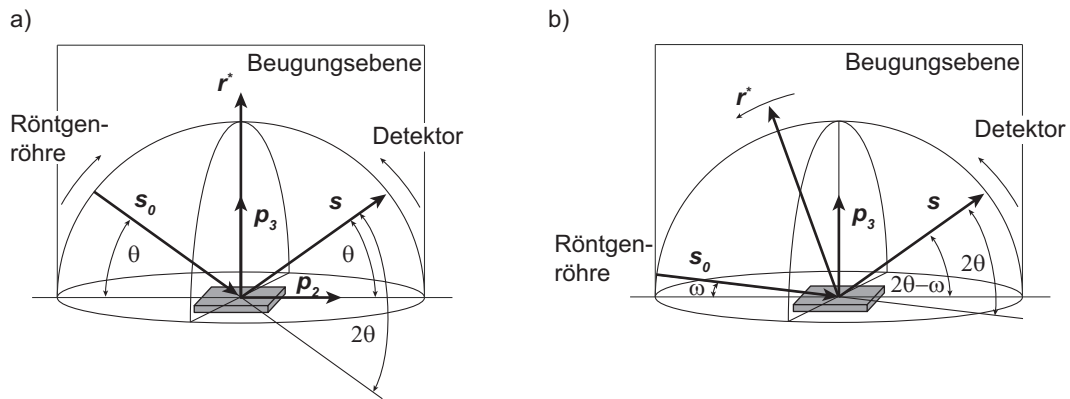


Abbildung 4.15.: Darstellung zweier Beugungsgeometrien im Koordinatensystem \vec{p}_i der Probe: (a) symmetrische Messung (ω - 2θ) und (b) asymmetrische Messung bei streifendem Einfall (GIXRD) (nach [168], mit freundlicher Genehmigung von M. Birkholz und John Wiley & Sons). Aufgrund des konstanten Einfallswinkels dreht sich der Streuvektor \vec{r}^* während der asymmetrischen Messung mit dem Detektor in der Beugungsebene.

beweglich ist. Durch die vier Freiheitsgrade können Röntgenröhre und Detektor auf einer Halbkugel um die Probe beliebige Winkel mit deren Oberfläche einnehmen. Im Folgenden werden zwei Messanordnungen, die der Aufnahme von Beugungsmustern (Diffraktogrammen) in Abhängigkeit von 2θ dienen und Geometrien zur Texturanalyse kurz vorgestellt. Es wird dabei von einer Parallelstrahlgeometrie ausgegangen, auf deren Unterschiede zu fokussierenden Geometrien, wie z. B. der Bragg-Brentano-Geometrie, nicht näher eingegangen werden soll.

ω - 2θ -Messung

Abbildung 4.15 (a) zeigt die geometrischen Verhältnisse einer symmetrischen ω - 2θ -Messung im Koordinatensystem \vec{p}_i der Probe. Röntgenröhre und Detektor bewegen sich gegenläufig mit gleicher Winkelgeschwindigkeit und konstantem Abstand zur Probe und auf einem Kreis.⁷ Primärstrahl und gebeugter Strahl nehmen folglich immer denselben Winkel θ mit der Probenoberfläche ein, weshalb auch der Name θ - 2θ für diese Messung gebräuchlich ist. In der Konsequenz liegt der Streuvektor \vec{r}^* während der gesamten Messung stets parallel zur Oberflächennormalen der Probe in der durch die beiden Strahlen definierten Beugungsebene. Dies hat zur Folge, dass nur Netzebenen parallel zur Oberfläche zur Beugung beitragen. Die detektierte Intensität wird schließlich gegen 2θ in einem Diffraktogramm aufgetragen.

⁷Bei Verwendung eines ω - 2θ -Goniometers bewegt sich die Probe mit der halben Winkelgeschwindigkeit des Detektors. Im Koordinatensystem der Probe dreht sich jedoch auch die Röntgenröhre.

Messung unter streifendem Einfall

Aufgrund des meist geringen Probenvolumens dünner Schichten wird häufig eine asymmetrische Geometrie für Beugungsexperimente gewählt – die Messung unter streifendem Einfall (GIXRD⁸). Hierbei trifft der Röntgenstrahl unter einem festen Einfallswinkel ($\omega = \text{konst}$) von wenigen Grad auf die Probenoberfläche, so dass der Primärstrahl im Vergleich zum überwiegenden Teil einer symmetrischen Messung einen deutlich längeren Weg in der Schicht zurücklegt. Während der Messung bewegt sich nur der Detektor, der die gebeugten Strahlen unter einem Winkel von $2\theta - \omega$ mit der Probenoberfläche detektiert. Auf diese Weise wird insbesondere für große 2θ -Werte ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis erzielt. Eine Skizze der geometrischen Anordnung findet sich in Abbildung 4.15 (b). Im Gegensatz zu einer ω - 2θ -Messung bewegt sich der Streuvektor \vec{r}^* mit der halben Winkelgeschwindigkeit des Detektors in gleicher Richtung in der Beugungsebene. Mit zunehmendem Beugungswinkel 2θ kommen in Bezug zur Oberflächennormalen der Probe immer stärker verkippte Netzebenen in Reflexionsstellung. Deren Winkel zur Oberfläche beträgt $\theta - \omega$. Die gemessene Intensität wird wie bei der symmetrischen Messung gegen 2θ aufgetragen.

Texturmessungen

Besonders in dünnen Schichten wird häufig keine statistische Orientierung der Kristallite beobachtet. Im Bezug auf das Koordinatensystem der Probe können die Kristallite eine oder mehrere Vorzugsorientierungen aufweisen. Man spricht von der Textur der Probe, die durch die Orientierungs-Dichte-Funktion (ODF) beschrieben wird. Letztere gibt die kristallographische Orientierung der Kristallite im Koordinatensystem der Probe bezüglich ihres relativen Volumenanteils an.

Um die ODF durch Röntgenbeugung zu bestimmen, werden Polfigurmessungen durchgeführt. Hierzu werden Röntgenröhre und Detektor auf einen zu einer Netzebenenschar gehörenden Reflex eingestellt. Die Probe wird nun um den Winkel ϕ gedreht und um χ gekippt, wodurch die Oberflächennormale der Probe nicht mehr in der Beugungsebene liegt. Auf diese Weise wird die Verteilung der beugenden Netzebenen auf der die Probe umgebenden Halbkugel abgebildet. Durch eine stereographische Projektion gelangt man zu einer zweidimensionalen Darstellung, der sogenannten Polfigur. Messgeometrie und stereographische Projektion sind in Abbildung 4.16 verdeutlicht.

Dünne kathodenzerstäubte oder aufgedampfte Schichten auf amorphen Substraten zeigen häufig Fasertexturen, bei denen eine kristallographische Richtung bevorzugt parallel zur Oberfläche orientiert ist, während in der Ebene keine Vorzugsorientierung vorhanden ist. In einem solchen Fall genügt die Variation von χ bei festem ϕ , um Aussagen über

⁸ engl.: grating incidence X-ray diffraction

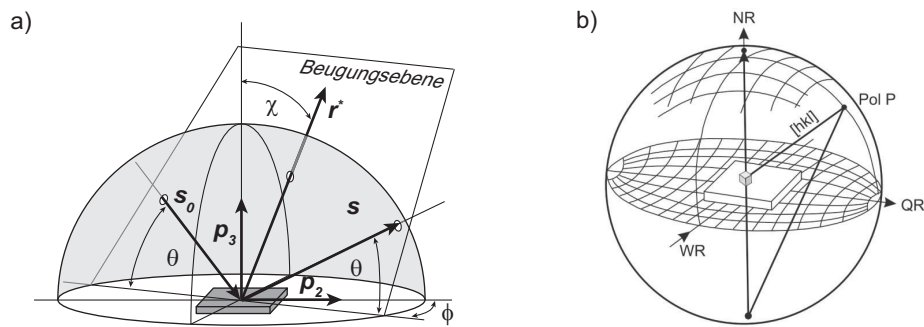


Abbildung 4.16.: (a) Darstellung der Beugungsgeometrie bei Polfigurmessungen (nach [168], mit freundlicher Genehmigung von M. Birkholz und John Wiley & Sons). (b) Konstruktion der zweidimensionalen Polfigur durch stereographische Projektion der Poldichte auf der Lagenkugel (Reprinted from [167] with kind permission of Springer Science+Business Media.).

die Schärfe der Textur zu treffen. Alternativ werden auch sogenannte „Rocking“-Kurven aufgenommen, bei denen die Probe bei festem Beugungswinkel 2θ um ω gekippt wird. Die Verkippung der Probe ist dabei jedoch auf $\omega = \pm\theta$ beschränkt, so dass in Abhängigkeit des betrachteten Reflexes eine Kippung um χ bei besonders breiten Verteilungen vorzuziehen ist.

4.4.4. Intensitätskorrekturen

Die Reflexintensitäten im Diffraktogramm einer texturierten Probe unterscheiden sich je nach Richtung und Grad der Vorzugsorientierung von z. B. denen einer Pulverprobe mit statistischer Orientierung der Kristallite. Liegt eine Fasertextur vor, deren Vorzugsrichtung mit der Oberflächennormalen der Probe zusammenfällt, kann durch den Vergleich einer symmetrischen Messung mit z. B. einer PDF-Datei⁹ der ICDD¹⁰ eine erste grobe Abschätzung des Grads der Textur erfolgen. Handelt es sich bei der gemessenen Probe jedoch um eine dünne Schicht, muss der im Folgenden diskutierte Absorptionsfaktor berücksichtigt werden. Werden Polfigurmessungen durchgeführt, muss zusätzlich noch die Defokussierung des Strahls bei Verkappen der Probe berücksichtigt werden, was im Anschluss kurz diskutiert wird.

Absorptionsfaktor

In Abhängigkeit des zurückgelegten Wegs in der Probe erfährt ein Röntgenstrahl eine Abschwächung, die durch das Lambert-Beer'sche-Gesetz beschrieben werden kann:

$$I(l) = I_0 e^{-\mu l} \quad (4.21)$$

⁹ engl.: Powder Diffraction File

¹⁰ International Centre for Diffraction Data

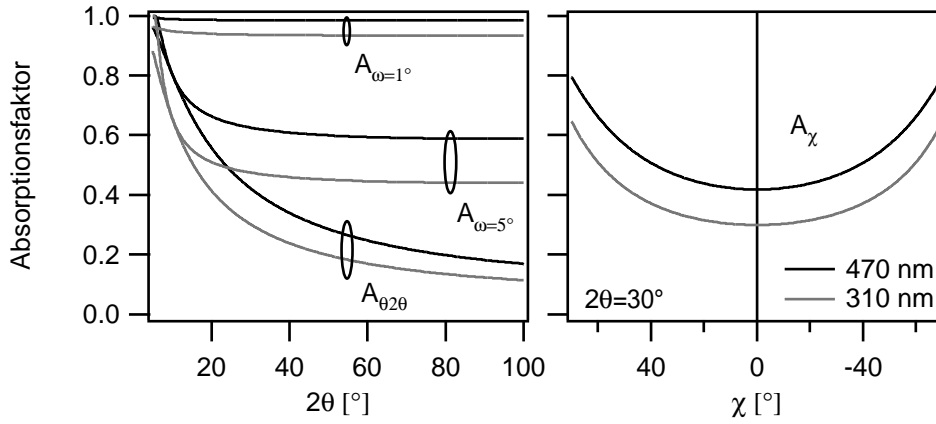


Abbildung 4.17.: Berechneter Verlauf der Absorptionsfaktoren unterschiedlicher Beugungsgeometrien für zwei verschieden dicke ITO-Schichten (310 nm (grau) und 470 nm (schwarz)). A_χ wurde für einen 222-Reflex bei $2\theta=30,3^\circ$ berechnet.

wobei μ für den linearen Schwächungskoeffizienten und l für den Weg eines Strahls in der Probe stehen. Die nach Beugung an einer Probe gemessene Gesamtintensität erhält man durch Integration über alle möglichen Wege:

$$I_{Ges} = I_0 \int_0^{l_{max}} e^{-\mu l} dl \quad (4.22)$$

Drückt man nun den zurückgelegten Weg in Abhängigkeit der Tiefe z aus, in der ein Strahl gebeugt wird und führt eine Variablensubstitution durch, so kann die Gesamtintensität für eine Probe der Dicke d berechnet werden. Der Absorptionsfaktor A ist schließlich durch das Verhältnis der Ausdrücke für eine Probe mit endlicher und unendlicher Dicke gegeben:

$$A = \int_0^d \dots / \int_0^\infty \dots = 1 - e^{(-\mu dk)} \quad (4.23)$$

Im Unterschied zu einer Pulvermessung skalieren die Intensitäten einer dünnen Schicht folglich mit dem so definierten Absorptionsfaktor und müssen vor einem Vergleich korrigiert werden. Je nach Beugungsgeometrie ist der Strahlengang unterschiedlich und es muss eine andere Substitution für l erfolgen, was in unterschiedlichen k -Faktoren resultiert:

$$k_{\theta 2\theta} = \frac{2}{\sin \theta} \quad \text{symmetrische Messung} \quad (4.24a)$$

$$k_\omega = \frac{1}{\sin \omega} + \frac{1}{\sin(2\theta - \omega)} \quad \text{streifender Einfall} \quad (4.24b)$$

$$k_\chi = \frac{2}{\sin \theta \cos \chi} \quad \text{Polfigur-Messung} \quad (4.24c)$$

Der Verlauf des Absorptionsfaktors mit $\mu = 0,151 \mu\text{m}^{-1}$ [169] ist für diese drei Fälle in

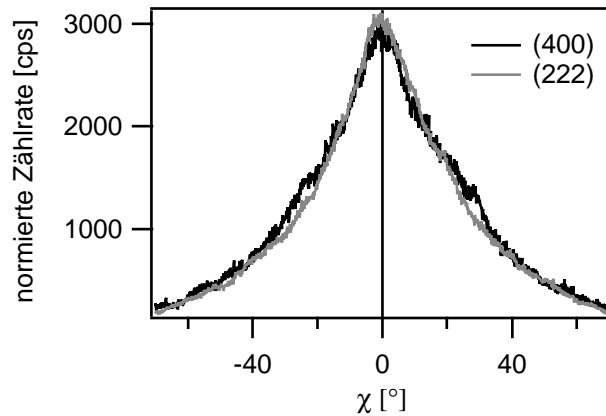


Abbildung 4.18: χ -Scan des 222- und 400-Reflexes eines keramischen ITO-Pellets. Die gemessenen Intensitäten wurden mit den Daten aus der PDF-Datei der ICDD korrigiert. Das gleiche Profil der beiden Messungen zeigt, dass die Probe keine Vorzugsorientierung aufweist.

Abbildung 4.17 für zwei unterschiedliche Dicken einer dünnen ITO-Schicht gezeigt. Es fällt auf, dass für flache Einfallswinkel der Absorptionsfaktor stark ansteigt, was auf ein größeres beugendes Probenvolumen zurückzuführen ist. Weiterhin zeigt A_ω gegenüber $A_{\theta 2\theta}$ eine deutlich geringere Abhängigkeit vom Beugungswinkel für $2\theta > 20^\circ$. Dies muss bei einem Vergleich unkorrigierter Diffraktogramme, die mit den beiden Messgeometrien aufgenommen wurden, berücksichtigt werden.

Defokussierung

Bei Texturmessungen muss neben dem Absorptionsfaktor ferner berücksichtigt werden, dass es durch Kippen der Probe gegenüber dem Primärstrahl zu einer zunehmenden Defokussierung kommt. Auch für kleine Strahlbreiten und Messungen in Parallelstrahlgeometrie ist mit steigendem $|\chi|$ bzw. $|\omega|$ stets eine Abnahme der Intensität verbunden. Um die experimentellen Daten zu korrigieren, muss ein untexturierter Standard des gleichen Materials mit identischen apparativen Einstellungen gemessen werden. Beispielhaft sind in Abbildung 4.18 zwei χ -Scans des 222- und 400-Reflexes eines keramischen ITO-Pellets gezeigt, an deren Verlauf eine Kurve zur Korrektur von Schichtdaten angepasst werden kann.

4.5. Elektrische Messungen

In den folgenden Abschnitten werden grundlegende Aspekte der Leitfähigkeits- und Hall-Effekt-Messungen beschrieben. Soweit nicht anders angegeben basiert die Darstellung auf den Büchern von Schroder, Putley und Look [170–172], die für weiterführende Betrachtungen empfohlen seien.

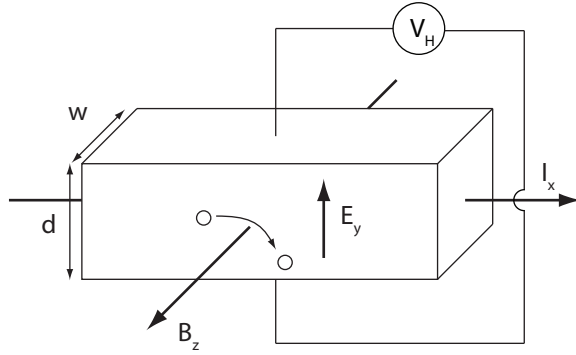


Abbildung 4.19: Schematische Darstellung des Hall-Effekt für einen p-Halbleiter.

4.5.1. Vier-Punkt-Messung

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit einer Probe erfolgt für gewöhnlich mit vier Kontakten. Der Vorteil gegenüber einer Messung mit nur zwei Kontakten besteht darin, dass Leitungs- und Kontaktwiderstände die Messung nicht beeinflussen. Dies wird erreicht, indem die Spannungsmessung über separate Kontakte an der Probe erfolgt. Aufgrund des hohen Innenwiderstands des Voltmeters kann die Spannungsmessung als stromlos angesehen werden und es wird nur der Spannungsabfall an der Probe gemessen.

4.5.2. Hall-Effekt

Befindet sich ein Strom durchflossener Leiter in einem sich senkrecht zur Stromrichtung \vec{I} ausbreitenden Magnetfeld \vec{B} , werden die Ladungsträger aufgrund der Lorentz-Kraft, wie in Abbildung 4.19 dargestellt, abgelenkt. Elektronen und Löcher werden dabei in die gleiche Richtung abgelenkt. Die sich senkrecht zu \vec{I} und \vec{B} aufbauende Spannung U_H ist die sogenannte Hall-Spannung. Im Gleichgewicht sind die auf die Ladungsträger wirkende Lorentz-Kraft und die durch das sich aufbauende elektrische Feld $\vec{\mathcal{E}}$ wirkende Kraft gleich groß. Es gilt:

$$\vec{F} = q(\vec{\mathcal{E}} + \vec{v} \times \vec{B}) = q(\mathcal{E}_y + v_x B) = 0 \quad (4.25)$$

Die Drift-Geschwindigkeit der Ladungsträger ist mit \vec{v} bzw. v_x abgekürzt, deren Ladung durch q . Zusammen mit dem Ausdruck $I = qwdpv_x$ für die Stromdichte ergibt sich:

$$\mathcal{E}_y = \frac{BI}{qwdp} \quad (4.26)$$

wobei p für die Ladungsträgerkonzentration der Elektronen im Fall eines p-Halbleiters steht. Durch Integration des elektrischen Feldes erhält man die Hall-Spannung:

$$U_H = - \int_d^0 \mathcal{E}_y dy = - \int_d^0 \frac{BI}{qwdp} dy = \frac{BI}{qwp} \quad (4.27)$$

Die Ladungsträgerkonzentration kann dann durch folgende Formel berechnet werden:

$$p = \frac{1}{qR_H} \quad \text{mit} \quad R_H = \frac{wU_H}{BI} \quad (4.28)$$

R_H wird als Hall-Konstante bezeichnet. Die Herleitung erfolgt für Löcher analog. Aufgrund der unterschiedlichen Ladungen kann aus dem Vorzeichen der Hall-Konstante der Ladungsträgertyp (n oder p) bestimmt werden. Tragen beide Ladungsträgersorten zum Transport bei, ist also die Annahme $n \gg p$ bzw. $n \ll p$ nicht erfüllt, ergibt sich ein deutlich komplexerer Ausdruck für die Hall-Konstante. Für weiterführende Betrachtungen sei auf die Bücher von Putley und Look [171, 172] verwiesen.

Zusammen mit der Leitfähigkeit der Probe folgt aus Gleichung (4.28) schließlich die Hall-Beweglichkeit:

$$\mu_H = |R_H|\sigma \quad (4.29)$$

Sie unterscheidet sich von der Driftbeweglichkeit der Ladungsträger durch den Streufaktor r_H . Dieser korrigiert die Annahme eines energieunabhängigen Streumechanismus. Gleichung (4.28) muss dann wie folgt geschrieben werden:

$$n = \frac{r_H}{qR_H} \quad (4.30)$$

Zusammen mit (4.29) und $\sigma = qn\mu$ folgt

$$\mu_H = r_H\mu \quad (4.31)$$

Neben der Art der Streuung ist r_H von der Beschaffenheit der Energieflächen, der Temperatur und der Größe des Magnetfeldes abhängig.

Eine weitere charakteristische Größe ist der Winkel θ zwischen dem von außen angelegten elektrischen Feld E_{ext} und dem aus E_{ext} und dem Hall-Feld E_H resultierenden Gesamtfeld:

$$\tan \theta = \frac{E_H}{E_{ext}} \quad (4.32)$$

4.5.3. van der Pauw-Methode

Nach van der Pauw [173, 174] kann der spezifische Widerstand und die Hall-Konstante dünner, beliebig geformter Proben nach der Vier-Punkt-Methode, durch geeignete Anordnung der Kontakte, bestimmt werden (siehe Abbildung 4.20). Folgende Bedingungen müssen dabei erfüllt sein:

- Die Probe muss homogen und einheitlich dick sein.
- Im mathematischen Sinn muss die Probe eine einfach zusammenhängende Form aufweisen, darf also keine Löcher enthalten.

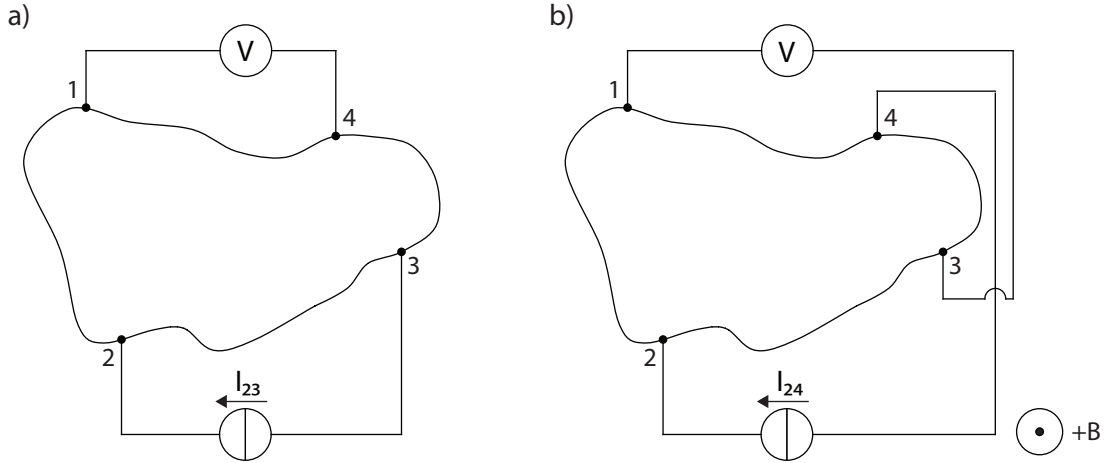


Abbildung 4.20.: Messung der Leitfähigkeit (a) und der Hall-Konstante (b) an einer beliebig geformten Probe nach van der Pauw.

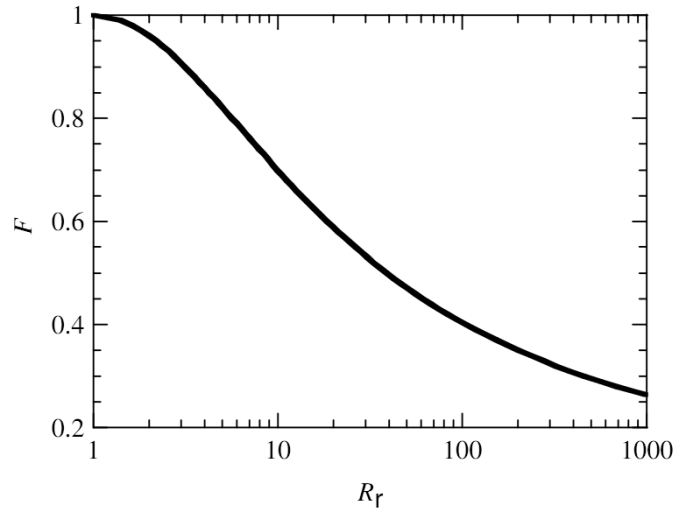


Abbildung 4.21: Verlauf des van der Pauw-Korrekturfaktors F in Abhängigkeit von R_r (aus [170], mit freundlicher Genehmigung von John Wiley & Sons).

- Die Kontakte müssen sich am Rand der Probe befinden und hinreichend klein sein.

Basierend auf der Methode konformer Abbildungen konnte van der Pauw zeigen, dass der spezifische Widerstand ρ einer Probe der Dicke w dann wie folgt berechnet werden kann:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} w \frac{(R_{12,34} + R_{23,41})}{2} F \quad (4.33)$$

Die Widerstände $R_{ij,kl}$ ergeben sich aus der Potentialdifferenz zweier benachbarter Kontakte k und l , wenn ein Strom bekannter Größe von Kontakt i nach j eingepreßt wird:

$$R_{ij,kl} = \frac{(\Phi_l - \Phi_k)}{I_{ij}} = \frac{U_{kl}}{I_{ij}} \quad (4.34)$$

Der Korrekturfaktor F ist nur eine Funktion des Verhältnisses $R_r = R_{12,34}/R_{23,41}$ und damit von der Geometrie der Probe abhängig. Der Verlauf von F in Abhängigkeit von

R_r ist in Abbildung 4.21 gezeigt und durch folgende Beziehung gegeben:

$$\frac{R_r - 1}{R_r + 1} = \frac{F}{\ln 2} \operatorname{arccosh} \left(\frac{\exp(\ln 2/F)}{2} \right) \quad (4.35)$$

Für symmetrische Proben mit geeigneter Anordnung der Kontakte ist $R_{12,34} = R_{23,41}$ und $F=1$. Damit folgt:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} w R_{12,34} \quad (4.36)$$

Aus zwei weiteren Spannungsmessung kann nach van der Pauw auch die Hall-Konstante bestimmt werden. Hierzu wird ein Strom bekannter Größe zwischen zwei nicht benachbarten Kontakten eingeprägt und die Spannung zwischen den beiden übrigen Kontakten gemessen. Dieselbe Messung wird mit einem senkrecht zur Schichtebene orientierten Magnetfeld durchgeführt. Die Differenz aus den beiden Spannungsmessung ergibt die Hallspannung ΔU_{kl} . Die Hall-Konstante ergibt sich beispielhaft für eine der Kombinationen zu:

$$R_H = \frac{w}{B} \frac{\Delta U_{24}}{I_{13}} = \frac{w}{B} \Delta R_{13,24} \quad (4.37)$$

4.5.4. Fehlerquellen

In der Praxis kommt es zwangsläufig zu Abweichungen von der idealen Annahme unendlich kleiner Kontakte am Rand der Probe. Daher müssen weitere Korrekturen durchgeführt werden, die von der Geometrie der Probe, sowie der Form, Größe und Platzierung der Kontakte abhängen. Für quadratische Proben mit dreieckigen Kontakten in den Ecken der Probe wurden Korrekturfaktoren von Chwang *et al.* [175] berechnet. Deren Verlauf ist in Abhängigkeit der Kontaktgröße in Abbildung 4.22 dargestellt. Abweichungen von der idealen quadratischen Form wurden von Perloff [176] untersucht und führen bei Platzierung der Kontakte in den Ecken zu schnell steigenden Fehlern.

Neben geometrischen Einflüssen der Kontakte auf die Messung ist zu berücksichtigen, dass die Spannungsmessungen mit weiteren Fehlern behaftet sind [171, 172]. Hierzu zählen neben einer möglichen Fehlansrichtung der Kontakte thermoelektrische und thermomagnetische-Effekte, die sich zu der Hall-Spannung addieren:

- Aufgrund des Seebeck-Effekts kommt es bei vorhandenen Temperaturgradienten zu Potentialdifferenzen zwischen den Kontakten, da diese Thermoelemente mit der Probe bilden.
- Die Ettingshausen-Spannung hat ihren Ursprung in der unterschiedlich starken Ablenkung schneller und langsamer Elektronen im Magnetfeld. Dies hat die Ausbildung eines internen Temperaturgradienten zur Folge und bedingt wie zuvor beschrieben eine Spannung, die jedoch von der Messstrom- und der Magnetfeldstärke abhängt.

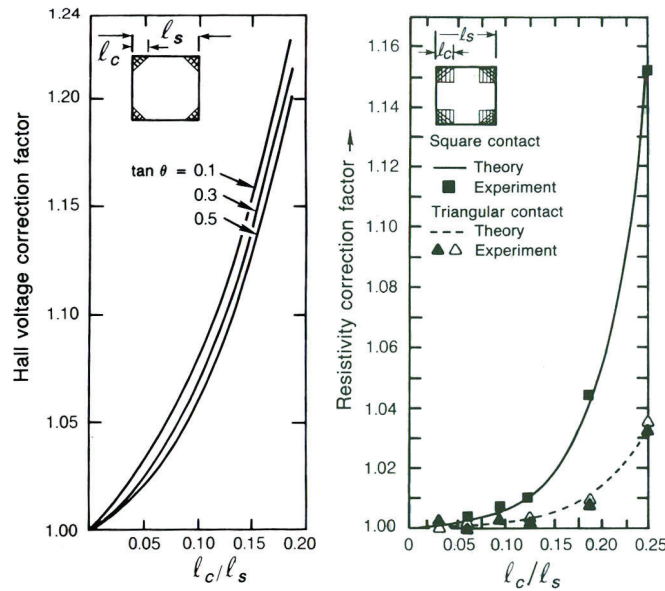


Abbildung 4.22.: Verlauf des Korrekturfaktors der Hallspannung (links) und des spezifischen Widerstands (rechts) in Abhängigkeit der Kontaktgröße für Messungen an quadratischen Proben nach van der Pauw (aus [172], mit freundlicher Genehmigung von John Wiley & Sons).

- Der Nernst-Effekt ist unabhängig vom Messstrom und tritt in Anwesenheit von Magnetfeldern und gleichzeitig vorhandenen Temperaturgradienten auf. Der aus den Temperaturunterschieden resultierende Diffusionsstrom wird im Magnetfeld abgelenkt und führt zum Aufbau einer zusätzlichen Spannung.
- Schließlich führt wie beim Ettingshausen-Effekt die Geschwindigkeitsverteilung der den Diffusionsstrom tragenden Ladungsträger im Magnetfeld zur Ausbildung der so genannten Righi-Leduc-Spannung.

5. Apparatives

Der Großteil der in dieser Arbeit verwendeten Aufbauten und Messgeräte sowie die Präparation der Proben wird in diesem Kapitel kurz beschrieben. Details zu den elektrischen Messungen sind dem folgenden Kapitel 6 zu entnehmen.

5.1. Ober- und Grenzflächenanalyse

Die Analyse von elektronischen und chemischen Oberflächeneigenschaften erfordert spezifische Messbedingungen. Bereits Bruchteile einer Monolage von Adsorbaten können zu Änderungen der Oberflächenpotentiale führen [177]. Saubere Oberflächen können durch die Integration von Präparation und Charakterisierung in einem Ultra-Hoch-Vakuumsystem gewährleistet werden. Auf diese Weise ist es möglich den Transfer zwischen Präparations- und Messkammer ohne Bruch des Vakuums zu realisieren. Entscheidend ist die Arbeit bei hinreichend niedrigen Drücken, um die Adsorption von Spezies aus dem Restgas für die Dauer eines Experiments ausschließen zu können [161].

Geeignete Bedingungen bietet das integrierte System DAISY-Mat (Darmstädter Integriertes System für Materialforschung) im Fachgebiet Oberflächenforschung [178, 179], an welchem der überwiegende Teil der Oberflächenanalysen durchgeführt wurde. Eine Skizze ist in Abbildung 5.1 zu sehen, die die Anordnung der Präparationskammern und der Analyseeinheit um die zentrale Transferkammer zeigt. Zur Charakterisierung steht ein Photoelektronenspektrometer PHI 5700 der Firma *Physical Electronics* zur Verfügung. Ausgestattet ist das Spektrometer mit zwei Röntgenröhren, welche eine Al/Mg-Dualanode bzw. eine Al-Anode mit Monochromator beinhalten. Durch Einsatz der monochromatisierten Röntgenröhre kann die Linienbreite auf 400 meV reduziert werden. Die Anregungsenergien betragen $h\nu = 1253,6 \text{ eV}$ (Mg K_α) und $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ (Al K_α). Außerdem verfügt das Spektrometer über eine He-Gasentladungslampe, die die zur Verfügung stehenden Anregungsenergien um 21,22 eV (He I) und 40,86 eV (He II) erweitert. Als Detektor kommt ein Halbkugelanalysator (engl. *Concentric Hemispherical Analyzer*) zum Einsatz. XPS-Messungen erfolgten in dieser Arbeit stets mit einer 45°-Orientierung der Substratnormalen zum Analysator, während UP-Spektren in Normalemission aufgenommen wurden. Außerdem wurde für die Beschleunigung der niederenergetischen Photoelektronen in UPS-Messungen eine Spannung von ca. 1,5 V zwischen Probe und Analysator angelegt. Die Korrektur von apparativ bedingten Bindungsenergieschwankungen

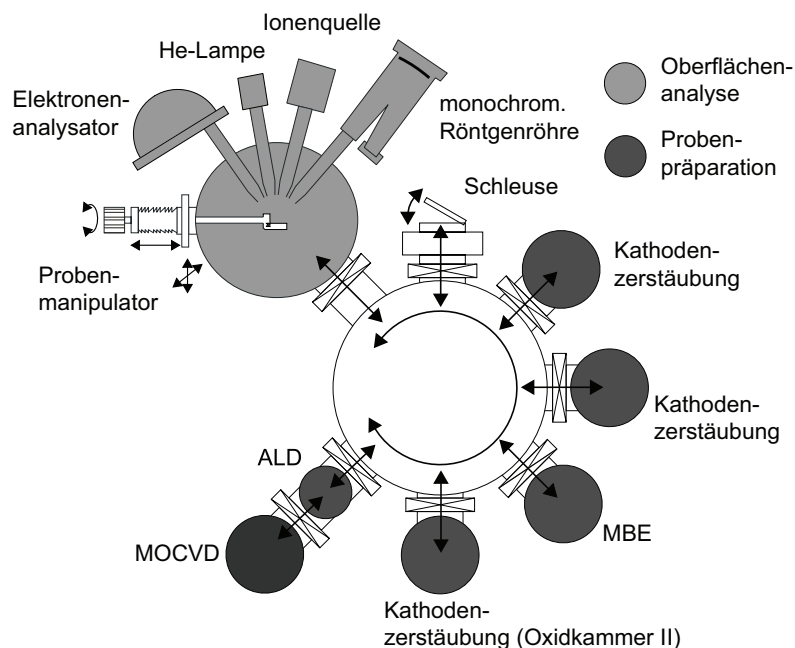


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung des integrierten Systems DAISY-Mat. Das Spektrometer und die Vakuumkanern zur Dünnschichtabscheidungen sind über einen UHV-Transfer verbunden.

wurde durch regelmäßige Messung mit Ar-Ionen gereinigter Metallstandards (Au, Ag und Cu) durchgeführt.

5.2. Probenpräparation

Die Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Proben erfolgte durch Magnetron-Kathodenzerstäubung und Atomlagendeposition (ALD). Die Abscheidung durch Zerstäubung erfolgte am DAISY-Mat in der *Oxidkammer II* und in der in dieser Arbeit aufgebauten *Oxidkammer III*, die nicht an das integrierte System angeflanscht wurde. Aufgrund der baulichen Ähnlichkeit beider Depositionskammern sei für die Beschreibung konstruktiver Details auf Abschnitt 6.1.1 verwiesen.

Die Abscheidung von In_2O_3 - und ITO-Schichten erfolgte durch die Zerstäubung keramischer In_2O_3 -Targets mit einer Reinheit von 99,99% (Firma *Kurt J. Lesker*). Die Sn-Dotierung wurde durch den Einsatz von Mischtargets erreicht, welche zu 90 Gew.% aus In_2O_3 und zu 10 Gew.% aus SnO_2 bestanden. Al_2O_3 -Schichten wurden durch reaktive Kathodenzerstäubung metallischer Al-Targets (*Kurt J. Lesker*) mit einer Reinheit von 99,99% hergestellt.

Für die Abscheidung dünner Al_2O_3 -Schichten mittels ALD wurde in Zusammenarbeit mit T. Bayer eine Depositionskammer konstruiert und aufgebaut. Diese ist Teil des integrierten Systems DAISY-Mat und besteht aus einer Vakuumkanmer mit einer beheizbaren

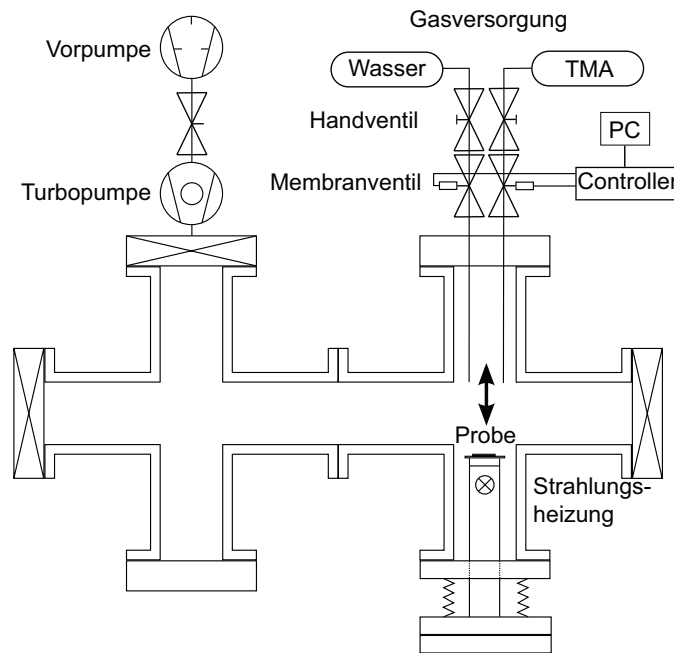


Abbildung 5.2.: Schematische Darstellung der Depositionskammer zur Abscheidung dünner Schichten mittels Atomlagendeposition (nach [180]).

Probenaufnahme (siehe Abbildung 5.2). Gegenüber der Probenoberfläche befindet sich je ein Gaseinlass für Precursor und Reagenz. Eine präzise Kontrolle der Zyklendauer wird durch die Verwendung von pneumatischen Membranventilen erzielt, die in Echtzeit über einen Mikrocontroller im Millisekundenbereich gesteuert werden. Weitere Details des Aufbaus können Referenz [180] entnommen werden.

Als Precursor kam Trimethylaluminium (TMA) zum Einsatz, welches als „electronic grade“ spezifiziert war (Firma *SAFC HiTech*). Nach Herstellerangaben sind keine Kohlenwasserstoffverunreinigungen nachweisbar, während die Spezifikation einzelner anorganischer Elemente im Bereich $<0,02\text{--}0,4\text{ ppm}$ liegt. Zur Umsetzung des Precursors wurde Wasser eingesetzt, welches zunächst mit einem Filter und Ionentauscher (Firma *Millipore*) gereinigt wurde. Anschließend erfolgte die Entfernung von Kohlendioxid. Hierzu wurde ein speziell geformter Glasschenkel gefüllt und an die Vakuumkammer geflanscht. Durch dreifaches Wiederholen der folgenden Prozedur erfolgte die Reinigung des Wassers von CO_2 : Ausfrieren des Wassers mit Trockeneis in einer Seite des Glasschenkels, anschließendes Abpumpen von CO_2 über die Vakuumkammer und nachfolgende Destillation von einem Glasschenkel in den anderen. Eine detaillierte Beschreibung kann Referenz [180] entnommen werden.

Als Substratmaterialien kamen Quarz- und Kalknatronglas, sowie Einkristalle aus Silizium und Zirkonoxid zum Einsatz. Die Abscheidebedingungen aller Proben sind in Tabellen im Anhang A aufgeführt.

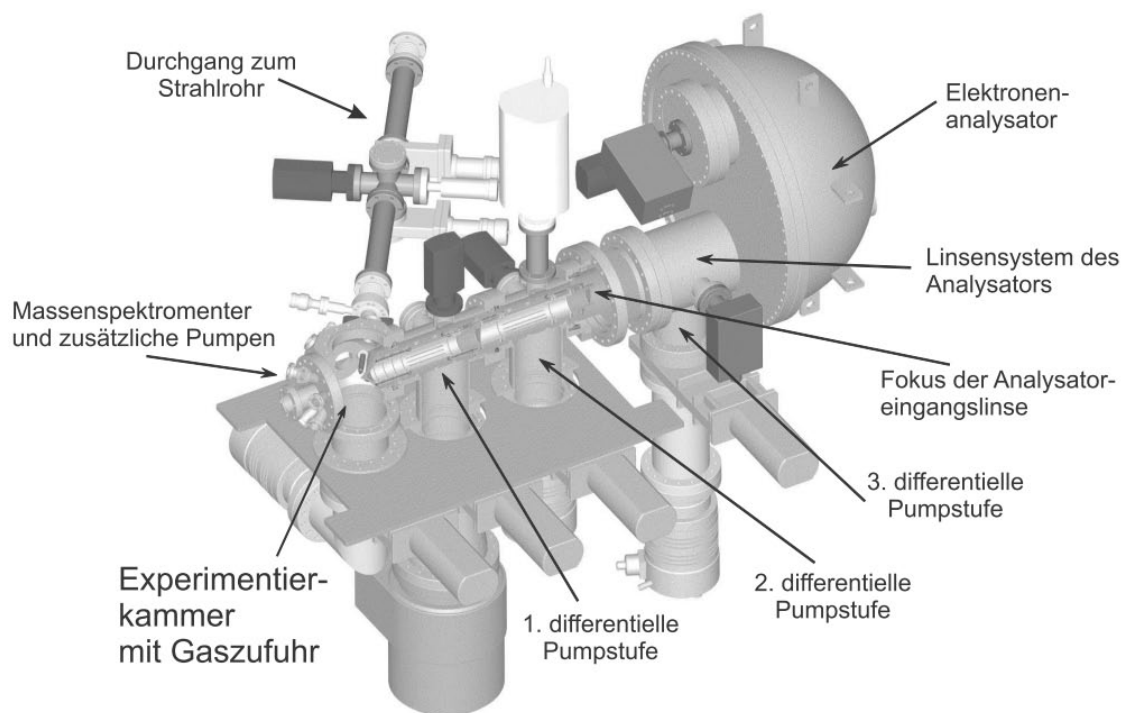


Abbildung 5.3.: Aufbau der verwendeten Hochdruck-Photoemissions-Anlage ISISS (*Innovative Station for In Situ Spectroscopy*) des Fritz-Haber-Instituts am Elektronenspeicherring BESSY II (aus [183], © IOP Publishing. Reproduced by permission of IOP Publishing. All rights reserved.).

5.3. Hochdruck-Photoelektronenspektroskopie

Der Einfluss von oxidierenden und reduzierenden Gasen (Sauer- und Wasserstoff) auf Oberflächen oxidischer Materialien wurde in Zusammenarbeit mit dem Fritz-Haber-Institut (FHI) in Berlin untersucht. Hierzu wurden Photoemissionsmessungen bei hohen Drücken an der ISISS (*Innovative Station for In Situ Spectroscopy*) am Elektronenspeicherring BESSY II durchgeführt. Der spezielle Aufbau der Anlage erlaubt es Messungen bei Drücken von bis zu 100 Pa durchzuführen. Die resultierende mittlere freie Weglänge der Photoelektronen ist äußerst gering und macht ein elektrostatisches Linsensystem mit drei differentiellen Pumpstufen notwendig, welches zwischen Probe und einem herkömmlichen Elektronenanalysator (PHOIBOS 150, *Specs GmbH*) installiert ist (siehe Abbildung 5.3). Weitere Details zum Aufbau des verwendeten oder vergleichbarer Spektrometer finden sich in Referenzen [181–183].

Die Drücke in der Messkammer können über Feindosierventile vor den Gasflaschen eingestellt werden. Eine kapazitive Druckmessdose dient der präzisen Messwerterfassung bei hohen Drücken. Bei niedrigen Drücken wird auf eine Kaltkathode umgeschaltet. Das Heizen der Probe erfolgt mit einem Laserdiodearray, welches über einen Lichtleiter in die Messkammer eingekoppelt und bis hinter die Probe geführt wird. Die Probe wird auf einem Träger aus Saphir montiert. Ihre Temperatur wird mit einem Thermoelement auf

der Oberfläche gemessen.

Sämtliche Messungen erfolgten am Dipol-Magnet-Strahlrohr der ISS des FHI. Bei der verwendeten Anregungsenergie von 740 eV ergibt sich eine Auflösung von ~ 350 meV. Zur Kalibrierung der Bindungsenergien wurde fortlaufend die Energiedifferenz der In $3d_{5/2}$ -Emissionen bestimmt, die sich durch Anregung der am Gittermonochromator in erster und zweiter Ordnung gebeugten Synchrotronstrahlung ergibt. Weiterhin erfolgte eine Normierung der Spektren mit dem Ringstrom des Speicherrings.

5.4. Röntgenbeugung

Strukturuntersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit J. Brötz am Fachgebiet Strukturforschung an einem Diffraktometer des Typs PTS 3003 der Firma *Rich. Seifert & Co.* (jetzt *GE Inspection Technologies*) durchgeführt. Das Gerät verfügt über ein ω - 2θ -Goniometer. Ein weiteres Goniometer ermöglicht Drehungen entlang des χ -Kreises von -90° bis 90° und ϕ -Rotationen von bis zu 360° , so dass auch Polfiguren aufgenommen werden können. Die verschiedenen Messungen wurden alle in Parallelstrahlgeometrie mit Cu-K α -Strahlung durchgeführt. Die Reihenfolge der verwendeten Elemente entlang des Strahlengangs ließt sich wie folgt:

- Cu-Röntgenröhre
- Röntgenspiegel
- Blende (optional)
- Probe
- Langsoller ($0,3^\circ$ Divergenz)
- Graphit-Monochromator
- Szintillationszähler

Zur Auswertung der Daten wurde die vom Hersteller des Diffraktometers gelieferte Software *RayfleX* verwendet. Zur Darstellung von Polfiguren und für die Berechnung von χ -Scans idealer Fasertexturen wurde die *MATLAB*-Toolbox *MTEX* [184] verwendet.

6. Konzeption und Aufbau experimenteller Apparaturen

Zu Beginn dieser Arbeit lagen im Fachgebiet Oberflächenforschung noch keine Erfahrungen zur Untersuchung des Sauerstoffaustauschs an Oxidoberflächen vor. Erste Messungen der Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit an oxidischen Dünnschichtproben wurden 2007 von C. Körber an der Northwestern University, Evanston (USA) in der Arbeitsgruppe von Prof. T. O. Mason durchgeführt [35]. Da diese Messungen sehr zeitintensiv sind (mehrere Wochen Messdauer pro Probe), war es unabdingbar, entsprechende Untersuchungen in Darmstadt durchführen zu können. In der Folge wurden deshalb in dieser Arbeit mehrere experimentelle Apparaturen konzipiert und fertig gestellt, die der Probenpräparation und der Untersuchung von Sauerstoffaustausch und -Diffusion sowie der Defektchemie oxidischer Materialien dienen.

Alle Aufbauten ermöglichen die Messung der Leitfähigkeits-Relaxation an dünnen Schichten, wie in Kapitel 8 beschrieben. Hierzu wird der spezifische Widerstand der Proben nach van der Pauw [173] über der Zeit gemessen. Um verschiedene chemische Potentiale des Sauerstoffs einstellen zu können, sind Temperatur und Sauerstoffpartialdruck variabel. So kann durch Änderungen des chemischen Potentials die Kinetik des Sauerstoffaustauschs *in situ* verfolgt werden. Aus den Leitfähigkeiten im thermodynamischen Gleichgewicht können, wie zuvor beschrieben, Rückschlüsse auf die Defektchemie der Proben gezogen werden.

Die Messaufbauten sind für dünne Schichten ausgelegt, da die Dünnschichtpräparation eine große Variation in der Herstellung und Oberflächenmodifizierung der Proben ermöglicht. So können z.B. durch die Wahl geeigneter Substrate epitaktische Schichten definierter Oberflächenorientierung oder Deckschichten im Subnanometerbereich präpariert werden (siehe Kapitel 7.1.2 und 11.2), um Einflüsse der Oberfläche auf den Sauerstoffaustausch zu untersuchen. Darüber hinaus erlaubt die Dünnschichtpräparation am DAISY-Mat die Charakterisierung der Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften *in situ* mittels Photoelektronenspektroskopie (siehe Abschnitt 5.1) und somit eine Korrelation mit dem Austauschverhalten der Proben. Grundsätzlich ist es jedoch möglich auch keramische Volumenproben oder Einkristalle in den Aufbauten zu messen.

Untersuchungen der Defektchemie und Diffusion mittels Leitfähigkeitsrelaxations-Messungen beruhen auf der Annahme, dass Änderungen der Leitfähigkeit ausschließlich auf einer sich ändernden Ladungsträgerkonzentration n beruhen und die Mobilität μ folglich konstant bleibt (siehe Kapitel 8). Hiervon kann jedoch nicht immer ausgegangen werden. Um neben der Leitfähigkeit direkt die Ladungsträgerkonzentration messen zu können,

wurde auch ein Hall-Effekt-Messplatz konzipiert und aufgebaut. Dieser wurde so entworfen, dass in Kombination mit weiteren Aufbauten n und μ zeitabhängig während der Relaxation der Proben bestimmt werden können.

Schließlich wurden in dieser Arbeit auch eine Depositionskammer zur Magnetron-Kathodenzerstäubung, mit der Möglichkeit zu *in situ*-Leitfähigkeitsmessungen und in Zusammenarbeit mit Bayer [180] eine Depositionskammer zur Monolagen-Abscheidung (ALD) von Al_2O_3 aufgebaut.

In den folgenden Abschnitten sollen die verschiedenen Aufbauten beschrieben und die jeweilige Konzeption näher erläutert werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit, werden die gesamte Messtechnik zur elektrischen Charakterisierung und die geschriebenen Messprogramme in einem separaten Abschnitt zusammengefasst.

6.1. Depositionskammer mit Möglichkeit zu *in situ* Leitfähigkeitsmessungen

Zu Beginn dieser Arbeit wurde zunächst eine UHV-Kammer (*Oxidkammer III*) zur Abscheidung dünner Schichten mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung aufgebaut. Die Kammer wurde mit der Möglichkeit zur elektrischen Charakterisierung der hergestellten Proben ausgestattet. Der spezifische Widerstand, als auch Strom-Spannungs-Kennlinien (I-V) lassen sich so ohne Bruch des Vakuums messen. Durch die Möglichkeit Sauerstoff in die Kammer einzulassen und den Gesamtdruck zu variieren, können zudem Relaxationsmessungen durchgeführt und der Sauerstoffaustausch studiert werden (siehe Kapitel 8). Mögliche Änderungen der Oberfläche durch Bruch des Vakuums und daraus resultierende Einflüsse auf den Austausch sollten so ausgeschlossen werden. Durch die Kombination von Abscheidung und elektrischer Charakterisierung sollte zudem die Möglichkeit geschaffen werden, Oberflächenmodifikationen der Probe während einer Messung vorzunehmen (siehe Kapitel 11.2).

Die Herstellung dünner Filme mittels Kathodenzerstäubung findet in der Regel fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht statt und kann in einem metastabilen Zustand der Proben resultieren (siehe Kapitel 4.1). Die elektrische Leitfähigkeit undotierter SnO_2 -Schichten lässt sich z. B. in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses während der Abscheidung von praktisch isolierend bis zu etwa 1 S/cm variieren [185]. Derart große Änderungen werden unter Gleichgewichtsbedingungen nicht beobachtet [35]. Auch die in Kapitel 7.1.2 diskutierten Oberflächenorientierungen epitaktischer In_2O_3 -Schichten in Abhängigkeit der Depositionsbedingungen zeigen, dass sehr große Änderungen des chemischen Potentials erreicht werden können. Vor diesem Hintergrund würde die Kenntnis des effektiven Sauerstoffpartialdrucks während der Abscheidung zu einem tieferen Verständnis der Korrelation von Präparationsbedingungen und resultierenden Eigenschaften führen. Ein weiteres Ziel bestand daher in der Messung der elektrischen Leitfähigkeit *in situ*, also

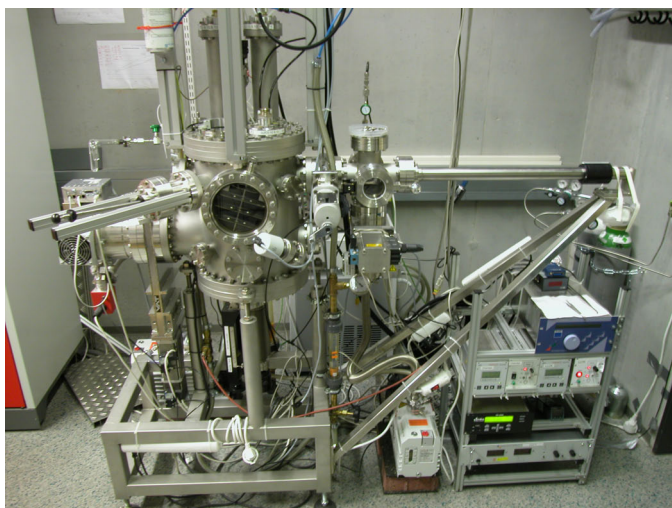


Abbildung 6.1: Fotografie der *Oxidkammer III* zur Abscheidung dünner Schichten mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung. In der Kammer können zudem Messung der elektrischen Leitfähigkeit *in situ* durchgeführt werden.

während der Abscheidung der Schichten, um über die Leitfähigkeit eine Abschätzung des chemischen Sauerstoffpotentials vornehmen zu können. Versuche mit Radiofrequenz- und Gleichstrom-Anregung des Plasmas haben jedoch gezeigt, dass die elektrischen Störungen durch das Plasma zu groß sind, so dass dieser Ansatz nicht weiter verfolgt wurde.

Im folgenden soll zunächst auf die Konstruktion der Depositionskammer und den Probenhalter für die elektrischen Messungen eingegangen werden. Messtechnik und -Programm für die elektrischen Messungen werden näher in Abschnitt 6.5 beschrieben.

6.1.1. Depositionskammer

Eine Fotografie der *Oxidkammer III* ist in Abbildung 6.1 zu sehen. Da die Depositionskammer nicht an eines der *Darmstädter integrierten Systeme* (DAISY) im Fachgebiet angeflanscht wurde, verfügt die Kammer über eine eigene Schleuse. Sie dient dem Ein- und Ausführen der Proben, ohne das Vakuum in der Hauptkammer brechen zu müssen. Auf diese Weise kann ein niedriger Basisdruck in der Depositionskammer aufrecht erhalten und ein kontinuierliches Arbeiten ermöglicht werden. Das Belüften der Schleuse erfolgt mit Stickstoff.

Beide Teilkammern werden jeweils mit einer Turbomolekularpumpe in Kombination mit einer Drehschieberpumpe betrieben. Ohne Ausheizen der Hauptkammer, wird so ein Enddruck von 10^{-9} – 10^{-8} mbar erreicht. Depositionskammer und Schleuse sind durch ein Schiebe-Ventil voneinander getrennt. Vor den Turbomolekularpumpen der beiden Kammern befindet sich jeweils ein weiteres Schiebe-Ventil und zwischen Turbomolekular- und Drehschieberpumpe jeweils ein Eckventil.

Der Druck in der Schleuse wird mit zwei unterschiedlichen Messköpfen erfasst. Bei Drücken $< 10^{-3}$ mbar wird der Druck mit einem Kaltkathoden-Ionisationsvakuummeter

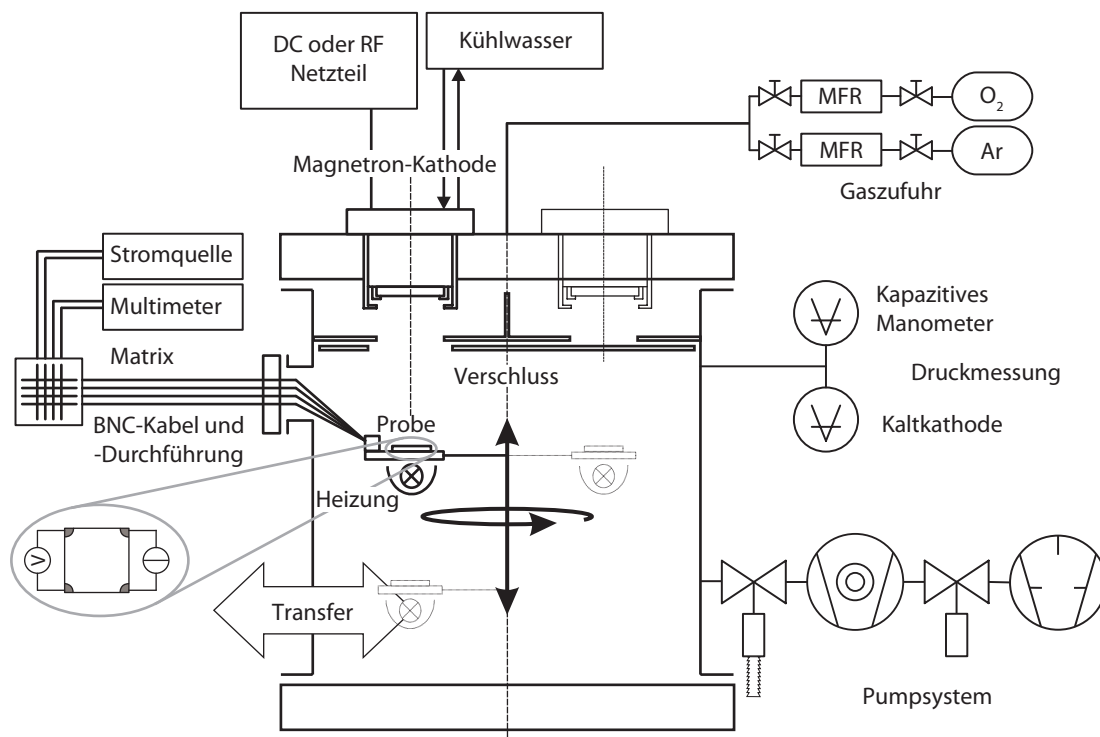


Abbildung 6.2.: Schematische Darstellung der *Oxidkammer III* zur Präparation dünner Schichten mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung und der Möglichkeit zur *in situ*-Messung der elektrischen Leitfähigkeit (nach [149]).

gemessen (unterer Messbereich von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar). Bei höheren Drücken kommt ein Piranielement zum Einsatz. Auch der Basisdruck der Depositionskammer, wird mit einem Kaltkathodensensor bestimmt. Präzise Messungen des Prozessdrucks während der Deposition, werden durch die Verwendung eines kapazitiven Messkopfs sicher gestellt. Das Messprinzip beruht auf der Auslenkung einer Membran in Abhängigkeit des Drucks, welche kapazitiv gemessen wird. Die Messung ist daher unabhängig von der Gasart und der Sensor unanfällig gegenüber oxidativen Prozessgasen.

Die Hauptkammer ist in Abbildung 6.2 schematisch dargestellt. Im oberen Deckflansch können bis zu vier Magnetrons installiert werden, welche Targets mit zwei Zoll im Durchmesser aufnehmen können. Proben bis zu einer Fläche von $20 \times 20 \text{ mm}^2$ lassen sich so homogen beschichten. Die senkrechte Einbaulage der Magnetrons stellt sicher, dass es zu keiner Verschmutzung der Targetoberfläche, z. B. in Folge sich lösender Partikel von den Kammerwänden, kommt. Quer-Kontaminationen unter den verschiedenen Magnetrons, wurden durch eine bauliche Trennung unterbunden. Ferner befindet sich eine mit einem Loch versehene Metallplatte unter den Magnetrons (engl. *shutter*), die stets nur eine Position frei gibt.

Als Prozessgase stehen Argon und Sauerstoff zur Verfügung, die dosiert durch Massenflussregler (MFR), am oberen Ende in die Kammer eingelassen werden können. Der Prozessdruck kann neben dem Gasfluss über die Saugleistung der Turbomolekularpumpe

eingestellt werden. Hierzu kann der Pumpenquerschnitt mit dem sich zwischen Depositionskammer und Turbomolekularpumpe befindliche Schiebe-Ventil reduziert werden. Außerdem ist so gewährleistet, dass die Pumpe während der Abscheidung nicht durch die relativ hohen Prozessdrücke von 10^{-3} – 10^{-2} mbar überlastet.

Die Plasmaanregung erfolgt durch einen Radiofrequenz-Generator mit Anpassungsnetzwerk. Grundsätzlich kann aber auch eine Gleichstromentladung mit einem vorhandenen Netzteil angeregt werden. Für die Kühlung der Magnetrons ist ein eigener Wasserkreislauf installiert.

Der Transfer der Proben im Vakuum, zwischen Schleuse und Hauptkammer, erfolgt mittels einer Magnet-Schiebe-Durchführung. Probenhalter und Transfersystem sind leicht austauschbar und basieren auf den Systemen der Firmen *Physical Electronics* und *VAB*, so dass die Kammer bei Bedarf direkt am integrierten System DAISY-Mat bzw. DAISY-Sol angeschlossen werden kann. Die Aufnahme des Probenträgers in der Depositionskammer ist dreh- und höhenverstellbar und ermöglicht eine zentrische Positionierung der Proben unter den vier Magnetrons. Darüber hinaus ist sie elektrisch vom Rest der Kammer isoliert und erlaubt dadurch, eine Spannung an den Probenträger anzulegen.

Unter dem Probenträger befindet sich eine Halogenlampe mit Reflektor zum Heizen der Proben. Aufgrund der hohen Temperaturen und Sauerstoffhaltigen Gasgemische wurde der Reflektor aus Stahl gefertigt, um im Dauerbetrieb eine fortschreitende Oxidation zu vermeiden. Bedingt durch die unterschiedlichen Formen der Probenträger sind mit dem System der Firma *Physical Electronics*, bei einer Lampenleistung von 240 W, höhere Probentemperaturen bis zu 700 °C erreichbar. Im Vergleich hierzu wurden mit den *VAB*-Probenträgern maximal 500 °C erreicht. Die Temperaturmessung und -Regelung im Betrieb erfolgt mit einem Thermoelement, welches an der Probenaufnahme befestigt ist. Durch eine Kalibration mit einem zusätzlichen Thermoelement auf der Probe kann der Temperaturunterschied zwischen Substrat und Probenträgeraufnahme bestimmt werden.

6.1.2. Probenhalter

Für die elektrischen Messungen wurde ein Probenhalter entworfen, der unter stark oxidativen Bedingungen (hohe Temperaturen und sauerstoffreichen Atmosphären) verwendet werden kann. Anzahl und Geometrie der Kontakte ermöglichen Vier-Punkt-Leitfähigkeitsmessungen nach van der Pauw und die Aufnahme von I-V-Kurven. Abbildung 6.3 zeigt eine schematische Darstellung des Probenhalters mit einem kontaktierten Substrat sowie eine Fotografie des Halters mit montierter Probe.

Die 4 mm dicke Grundplatte des Halters besteht aus hoch dichtem Aluminiumoxid. Die elektrische Kontaktierung der $10 \times 10 \text{ mm}^2$ großen Proben erfolgt über Schrauben, die die Substrate an den Ecken mit Muttern und Unterlegscheiben in Position halten. Da

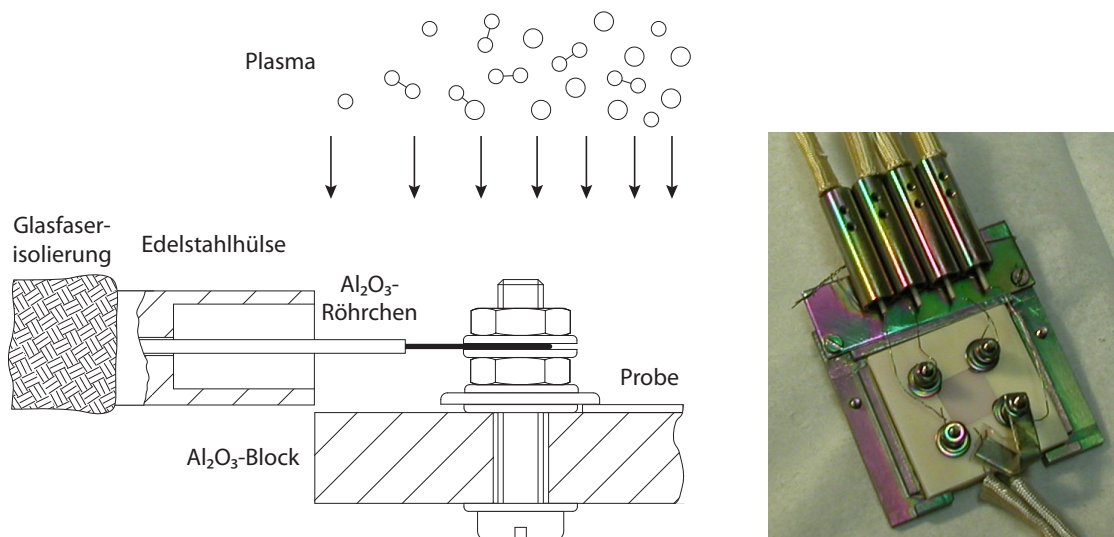


Abbildung 6.3.: Skizze (links) und Fotografie (rechts) des verwendeten Probenhalters für die *in situ* Leitfähigkeitsmessungen. Die Probe ist mit Schrauben und Muttern auf einer Al_2O_3 -Platte befestigt. Der elektrische Kontakt zur Probe ist über Unterlegscheiben hergestellt. Schatteneffekte an den Kabelenden und Probenecken stellen sicher, dass der Stromfluss auf die Probe beschränkt bleibt.

während der Abscheidung unweigerlich auch der Probenhalter beschichtet wird, werden unter die das Substrat fixierenden Unterlegscheiben kleinere Scheiben gelegt. Auf diese Weise wird ein ausreichender Bereich um die Schrauben herum abgeschattet und nur die Schicht auf der Substratoberfläche gemessen. Ein guter Kontakt zu der abgeschiedenen Schicht wird durch die Beschichtung der Substratecken mit Platin vor der Montage erzielt. Die Kontaktierung der Filme erfolgt also zwangsläufig von unten.

Die Zuleitungen aus Nickel-Draht werden mit weiteren Muttern und Unterlegscheiben an den vier Schrauben befestigt und sind doppelt mit Glasfaserschläuchen isoliert. Um Leckströme von den Leitungen auf die beschichtete Isolation zu vermeiden, wurden die Drahtenden durch Al_2O_3 -Röhrchen und speziell geformte Edelstahlhülsen geführt (siehe Abbildung 6.3), die durch Abschattung eine Isolation auch im Laufe der Beschichtung gewährleisten. Das Gegenende der Leitungen wird jeweils an eine BNC-Durchführung angeschlossen, die verdeckt in einem Flansch liegen.

Während der Experimente wird der Probenhalter auf der VAB-Probenaufnahme montiert und mit der darunter befindlichen Halogenlampe geheizt. Die Maximal erreichbare Temperatur beträgt $\sim 500^\circ\text{C}$. Temperaturregelung und -Messung erfolgen über einen PID-Regler der Firma Eurotherm und ein Thermoelement, welches unter ein Glasplättchen auf den Halter geklemmt wird.

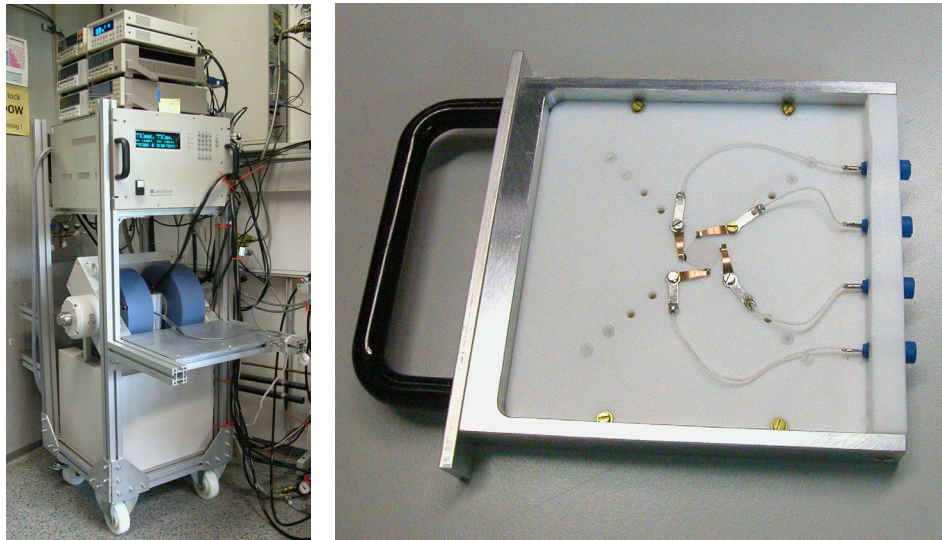


Abbildung 6.4.: (links) Fotografie des Hall-Effekt-Aufbaus. Der gesamte Aufbau ist auf einem fahrbaren Rahmen installiert und kann so mit verschiedenen Messkammern betrieben werden. (rechts) Fotografie der Steckkarte zur Montage der Proben für die Messung.

6.2. Hall-Effekt-Messplatz

Zur Messung der Ladungsträgerkonzentration wurde im weiteren Verlauf dieser Arbeit ein mobiler Hall-Effekt Messplatz konzipiert und aufgebaut, der in Kombination mit der in Abschnitt 6.3 beschriebenen Messzelle und der in 6.4 beschriebenen UHV-Kammer betrieben werden kann. Der gesamte Aufbau wurde daher auf einem fahrbaren Aluminium-Rahmen installiert, wie in Abbildung 6.4 zu sehen. Ziel war es die Möglichkeit zu schaffen, den Einfluss der Beweglichkeit auf die Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit untersuchen zu können.

Das Herzstück des Aufbaus bildet ein Elektromagnet des Typs EM4-HVA der Firma *Lake Shore Cryotronics*, welcher mit Polschuhen von 50 mm Durchmesser bestückt ist. Die maximale Magnetfeldstärke variiert zwischen zwei und einem Tesla für Polschuhabstände von 20–40 mm. Die Ansteuerung des Magneten erfolgt über ein Gaussmeter (Modell 475, *Lake Shore Cryotronics*). In Kombination mit dem Netzteil des Magneten und einer Hall-Sonde, die zwischen Polschuh und Probe montiert ist, wird ein geschlossener PI-Regelkreis gebildet. Zur Kühlung des Magneten und des Netzteils wurde ein Wasserkreislauf mit Wärmetauscher installiert.

Für einfache Messungen bei Raumtemperatur und an Luft wurde ein geschirmter Probenhalter entworfen, der aus einer Steckkarte und einem Aluminiumgehäuse besteht und einen schnellen Probenwechsel ermöglicht. Eine Fotografie ist in Abbildung 6.4 zu sehen. Das Aluminiumgehäuse wird zwischen die beiden Polschuhe geklemmt und bedarf damit keiner weiteren Justage. Zwei kreisförmige Vertiefungen in den Seitenwänden

sorgen für einen sicheren Halt und eine exakte Positionierung. Der sich ergebende Polschuhabstand beträgt 34 mm. Die Hallsonde ist vor der Probe in einer der Seitenwände installiert. Am unteren Ende des Gehäuses befinden sich sechs Triax-Buchsen für den Anschluss der Messgeräte, so dass auch Proben in Hall-Bar-Geometrie gemessen werden können. Im Gehäuse erfolgt der Übergang der Innenleiter auf Miniatur-Bananenstecker, die auf einem Block aus Polytetrafluorethylen (PTFE) montiert sind. Sie stellen den Kontakt zur Steckkarte her, welche am unteren Ende über die entsprechenden Buchsen verfügt. Zum Wechseln der Proben wird die Karte einfach an ihrem Aluminiumrahmen aus dem Gehäuse gezogen. Die Kontaktierung der Proben erfolgt mit Blattfedern aus einer Cu-Be-Legierung, die mit Polyamid-Schrauben auf einer PTFE-Platte befestigt sind. In van der Pauw-Geometrie können so Proben mit Kantenlängen von 5–20 mm schnell und einfach montiert werden.

6.3. Leitfähigkeitsmessplatz (Atmosphärendruck)

Um die Möglichkeit zu schaffen die Kinetik des Sauerstoffaustauschs oxidischer Materialien durch direkte Messung der Ladungsträgerkonzentration untersuchen zu können, wurde ein Aufbau konzipiert, der mit dem zuvor beschriebenen Hall-Effekt-Messplatz kompatibel ist. Die Messungen finden unter Atmosphärendruck bei erhöhter Temperatur und in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks statt. Die praktische Umsetzung der finalen Version erfolgte kürzlich im Rahmen einer Diplomarbeit [186].

Folgende Anforderungen sollte der Aufbau dabei erfüllen:

- Die Messung von $10 \times 10 \text{ mm}^2$ großen Proben in van der Pauw-Geometrie.
- Das Heizen der Proben bis zu 800 °C.
- Die Variation des Sauerstoffpartialdrucks über einen weiten Bereich.
- Die Möglichkeit das Gasvolumen schnell auszutauschen (Messung der Kinetik des Sauerstoffaustauschs).
- Eine kompakte Bauweise, um einen möglichst kleinen Polschuhabstand zu realisieren.
- Die Verwendung nicht magnetisierbarer und oxidationsbeständiger Materialien.

Besondere Herausforderungen stellte die Kontaktierung der Proben dar, da sehr hohe Temperaturen in sauerstoffreicher Atmosphäre erzielt werden sollten und die Bauweise äußerst kompakt gestaltet werden musste. Zudem konnten, wie bereits erwähnt, nur Materialien geringer magnetischer Suszeptibilität verwendet werden, um remanente Magnetfelder in der Nähe der Probe auszuschließen. Auf den Einsatz von Silberleitlack wurde

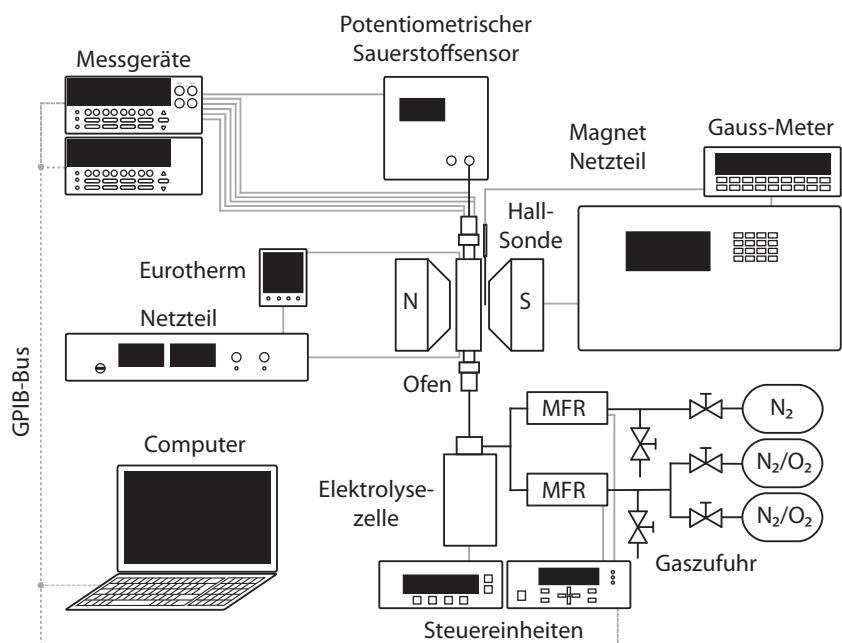


Abbildung 6.5.: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Messung des Hall-Effekts während der Relaxation einer Probe unter Atmosphärendruck. (Reprinted from [187], with permission from Elsevier.)

zudem wegen der Diffusion von Silber¹ bei erhöhten Temperaturen gänzlich verzichtet. Da die Proben nicht vor den eigentlichen Versuchen geheizt werden sollten, schieden auch andere Metallpasten (z. B. Platinpaste) zur Kontaktierung aus. Um die genannten Anforderungen zu erfüllen wurden verschiedene Konzepte entwickelt. In diesem Abschnitt soll jedoch nur der für diesen Aufbau verwendete Probenhalter beschrieben werden. Im folgenden Abschnitt 6.4 wird ein weiteres Konzept dargestellt.

Abbildung 6.5 zeigt eine Skizze des gesamten Aufbaus. Dieser besteht aus einem selbst gebauten Rohofen, der zwischen den Polschuhen des Elektromagneten auf einer Aluminiumschiene montiert ist. Die Temperaturregelung des Ofens besteht aus einem PID-Regler der Firma *Eurotherm*, einem Thermoelement und einem Gleichstrom-Netzteil. In einem Quarzglasrohr in der Mitte des Ofens befindet sich die Probe, welche mit den Messgeräten zur Bestimmung der Leitfähigkeit und des Hall-Effekts verbunden ist. Der Gaseinlass des Ofens ist an ein Elektrolysegerät SGM5EL der Firma *Zirox* angeschlossen. Dieses ermöglicht durch Festkörperelektrolyse mit einer ZrO₂-Zelle, den Sauerstoffgehalt bis auf 0,5 Vol.-ppm zu senken. Hierzu wird die Zelle mit reinem Stickstoff und verschiedenen N₂/O₂-Gemischen gespeist. Eine Voreinstellung der Sauerstoffkonzentration erfolgt über das Mischungsverhältnis der Gase. Die Dosierung wird mit zwei Massenflussreglern (Firma *MKS Instruments*) mit einem maximalen Fluss von 50 sccm realisiert, die sich zwischen den Gasflaschen und der Elektrolyse-Zelle befinden. Die Leitungen zu den

¹Mit Hilfe von XPS-Messungen konnte im Fachgebiet bereits gezeigt werden, dass es durch Heizen mit Silberlack befestigter Proben zu einer Diffusion des Silbers auf die Probenoberfläche und zu einer Änderung der Oberflächenpotentiale kommen kann.

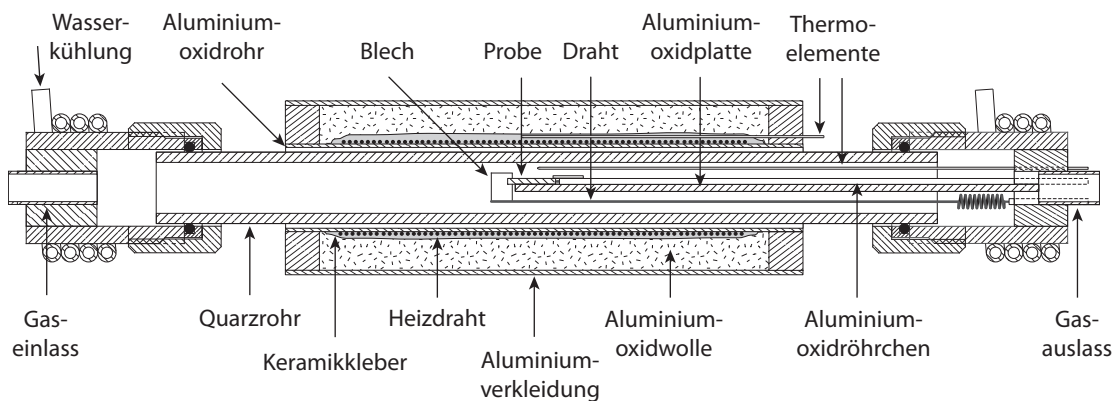


Abbildung 6.6.: Skizze der entworfenen Messzelle zur Untersuchung des Sauerstoffaustauschs bei Atmosphärendruck. Die elektrische Kontaktierung der Probe wird seitlich mit gefederten Kontakten realisiert. Die Metallkontakte der Probe werden deshalb bei Aufbringen um die Kanten geführt.

Gasflaschen verfügen jeweils über einen Anschluss für einen mobilen Pumpstand, um eine Verunreinigung der Gase beim Wechseln der Flaschen oder beim Anschluss des Aufbaus auszuschließen. Der Gasauslass des Ofens ist an einen potentiometrischen Gassensor (POS 2.0, Firma *Ionic Systems*) angeschlossen und dient der zusätzlichen Kontrolle des eingestellten Sauerstoffpartialdrucks.

Eine detailliertere Skizze der entworfenen Messzelle ist in Abbildung 6.6 zu sehen. Der selbst gebaute Ofen besteht aus einem 90 mm langen Aluminiumoxid-Rohr mit einem Innendurchmesser von 19 mm, auf welches ein Heizdraht gewickelt ist. Die Wicklung erfolgte bifilar, so dass kein Magnetfeld durch den Ofen erzeugt wird. Der 0,3 mm dicke Ni/Cr-Draht (RW 80, Firma *Resistance Wires*) ist nicht magnetisierbar und kann im Betrieb bis 1200 °C erhitzt werden. Die Drahtenden wurden mit dickerem Draht der gleichen Legierung verlängert und die Übergangsstellen, zusammen mit den Heizwicklungen, mit einem Keramikkleber (Ceramabond 569, Firma *Karger*) eingebettet. Auf diese Weise können ein lokales Überhitzen ausgeschlossen und kalte Enden kontaktiert werden. Eine Aluminiumverkleidung umgibt den Ofen der mit Al_2O_3 -Wolle isoliert ist. Der Durchmesser des so gebauten Ofens beträgt ca. 34 mm.

Das sich im Ofen befindende 160 mm lange Quarzglasrohr hat einen Innendurchmesser von 13 mm und wird mit einem O-Ring gedichteten Verschluss-System aus Messing (Quick Connect Coupling, Firma *Kurt J. Lesker*) verschlossen. Auf jede Messinghülse wurde eine Kupferrohrspirale gelötet, die mit dem Wasserkühlkreislauf des Elektromagneten verbunden ist. In die Öffnungen der Hülsen wurden Flansche mit Ein- und Auslass für das Gas geklebt. Sämtliche Klebeverbindungen wurden mit einem für UHV-Anwendungen geeigneten Epoxid-Harz (Firma *LewVac*) realisiert, der bis Temperaturen von 250 °C spezifiziert ist. Für die Montage hat es sich als zweckmäßig erwiesen die Viskosität des Klebers durch einen Quarzglasfüller zu erhöhen.

Die Probe wird von einer 10 mm breiten und 0,6 mm dicken Al_2O_3 -Platte (Rubalit 710,

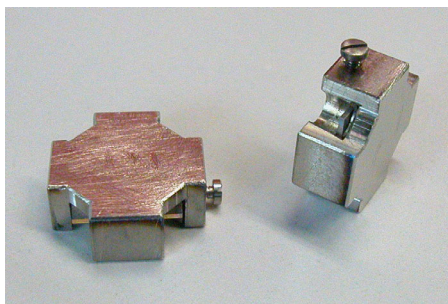


Abbildung 6.7: Fotografie der Schattenmasken zum Aufbringen metallischer Kontakte für van der Pauw-Messungen. Durch die frei liegenden Substratecken kann der Metallfilm um die Kanten der Substrate geführt werden, so dass eine Kontaktierung von den Seiten möglich ist.

Firma *CeramTec*) getragen, die bis in die Mitte des Quarzglasrohres reicht. Die elektrischen Leitungen zur Kontaktierung der Probe sind in Al_2O_3 -Röhrchen geführt, welche zusammen mit der Al_2O_3 -Platte in einen der Flansche eingeklebt sind. Die elektrischen Leitungen bestehen aus Nickel-Draht und wurden am äußeren Ende der Röhrchen verklebt. Wie in Abbildung 6.6 skizziert, sind die unteren Leitungen mit Zugfedern beaufschlagt und ziehen die Probe gegen die beiden oberen Kontakte. Die Proben werden folglich von den Seiten kontaktiert. Aus diesem Grund wurde eine Maske für die Abscheidung der Probenkontakte entworfen (siehe Abbildung 6.7), die es durch geeignete Platzierung in der verwendeten Beschichtungsanlage (Sputter Coater SCD 050, Firma Bal-Tec) ermöglicht, den Metallfilm um die Kanten der Probe laufen zu lassen. Der Übergang der vier Nickeldrähte auf Triax-Buchsen erfolgt in einer Aluminiumbox.

Die Temperaturregelung wird mit einem Thermoelement in unmittelbarer Nähe der Heizwicklungen des Ofens realisiert, um eine schnelle Ansprache zu gewährleisten. Die Proben temperatur wird mit einem sich in der Nähe der Probe befindenden Thermoelements bestimmt. Es wurde in beiden Fällen auf den nicht magnetisierbaren Typ E zurückgegriffen.

6.4. Leitfähigkeitsmessplatz (niedrige Drücke)

Gegen Ende dieser Arbeit wurde ein weiterer Leitfähigkeitsmessplatz konzipiert und aufgebaut, der es erlaubt Messungen in Abhängigkeit der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks durchzuführen. Der Aufbau vereint die beiden zuvor beschriebenen Konzepte den Sauerstoffpartialdruck zum einen über die Konzentration in einem Inertgas und zum anderen durch Variation des Gesamtdrucks einzustellen. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit den Einfluss des Gesamtdrucks auf den Sauerstoffaustausch zu untersuchen. Der entscheidende Vorteil des Betriebs mit einem Pumpsystem besteht jedoch darin, die Gasatmosphäre sehr schnell austauschen zu können. Dies ist vor allem für die Untersuchung der Kinetik sehr dünner Schichten von großer Bedeutung. Außerdem kann durch die Kombination von N_2 -Gas mit Sauerstoffkonzentrationen im ppm-Bereich und einer Reduktion des Gesamtdrucks der Sauerstoffpartialdruck bis auf 10^{-11} mbar gesenkt werden.

Wie die in Abschnitt 6.3 beschriebene Messzelle kann auch dieser Aufbau mit dem mobilen Elektromagneten betrieben werden und erfüllt die zuvor genannten Anforderungen. Der Entwurf des Aufbaus als UHV-Kammer stellt jedoch höhere Anforderungen an die Dichtigkeit und beschränkte die Materialauswahl auf Werkstoffe geringen Dampfdrucks.

Abbildung 6.8 zeigt eine Skizze des Aufbaus. An eine kleine UHV-Kammer sind zwei selbst gebaute Rohröfen geflanscht, in denen jeweils zwei Proben parallel gemessen werden können. Die UHV-Kammer wird ölfrei mit einer Turbomolekularpumpe und einer vier-stufigen Membran-Vorpumpe ($15\frac{1}{\text{min}}$) betrieben. Zwischen Öfen und Vakuum-Kammer ist jeweils ein stufenlos verstellbares Schiebeventil und parallel dazu ein weiteres Nadelventil (Bypass) installiert. Am anderen Ende der Öfen befinden sich die Einlässe für die Gase. Neben reinem Sauerstoff stehen N_2/O_2 -Gemische verschiedener Konzentration zur Verfügung, die über Massenflussregler in die Öfen eingelassen werden können. Die Regelung des Gesamtdrucks kann nur in begrenztem Umfang über den Gasfluss erfolgen, um die Turbomolekularpumpe nicht zu überlasten. Der Druck wird deshalb durch Variation des Pumpquerschnitts mit den vorhandenen Ventilen eingestellt und kann in einem Bereich von $< 10^{-9}$ mbar (UHV) bis Atmosphärendruck geändert werden. Die Messung des Gesamtdrucks erfolgt zwischen Öfen und Schiebeventilen mit einer Kombination aus Kaltkathoden-Ionisationsvakuummeter, Piranielement und einem Piezoelement für Drücke größer 0,1 mbar. Werden die Öfen unter Atmosphärendruck ohne Pumpe betrieben, kann das auszutauschende Volumen durch Schließen weiterer Schmetterlings-Ventile zwischen Öfen und Drucksensoren verringert werden. Ein Gasauslass kann in diesem Fall jeweils vor den Schmetterlingsventilen geöffnet und mit dem potentiometrischen Gassensor verbunden werden. In dieser Betriebsart ist der Aufbau auch mit der vorhandenen Elektrolysezelle verwendbar.

Die im folgenden beschriebene Konstruktion der Öfen wurde nach einem ersten Testlauf überarbeitet und wird derzeit von M. Hohmann im Rahmen einer weiteren Doktorarbeit umgesetzt. Die Öfen entsprechen im Wesentlichen der in Abschnitt 6.3 beschriebenen Konstruktion. Die Dichtung der Messzelle erfolgte jedoch wegen der zwingenden UHV-Tauglichkeit nicht mit O-Ringen sondern durch eine Klebeverbindung. Kommerziell erhältliche Glas-Metall-Übergänge schieden aus, da diese Produkte leicht magnetisierbare Legierungen (Handelsname *Kovar*) enthalten.² Keramik-Metall-Übergänge unter Einsatz silberfreier Lote konnten in den gewünschten Dimensionen leider nicht bezogen werden.

Abbildung 6.9 zeigt eine Skizze der entworfenen Messzelle. Um die thermische Belastung der Klebestellen so gering wie möglich zu halten, wird der sich im Ofen befindliche Teil der Zelle, aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit, aus einem Quarzglasrohr gefertigt. Zudem befinden sich zwischen Quarzglasrohr und Flanschen wassergekühlte Hülssen aus

²Für einen der Öfen wird ein Edelstahl-Quarzglas-Übergang der Firma *Kurt J. Lesker* verwendet, da nur einer der Öfen mit dem Magneten betrieben werden kann.

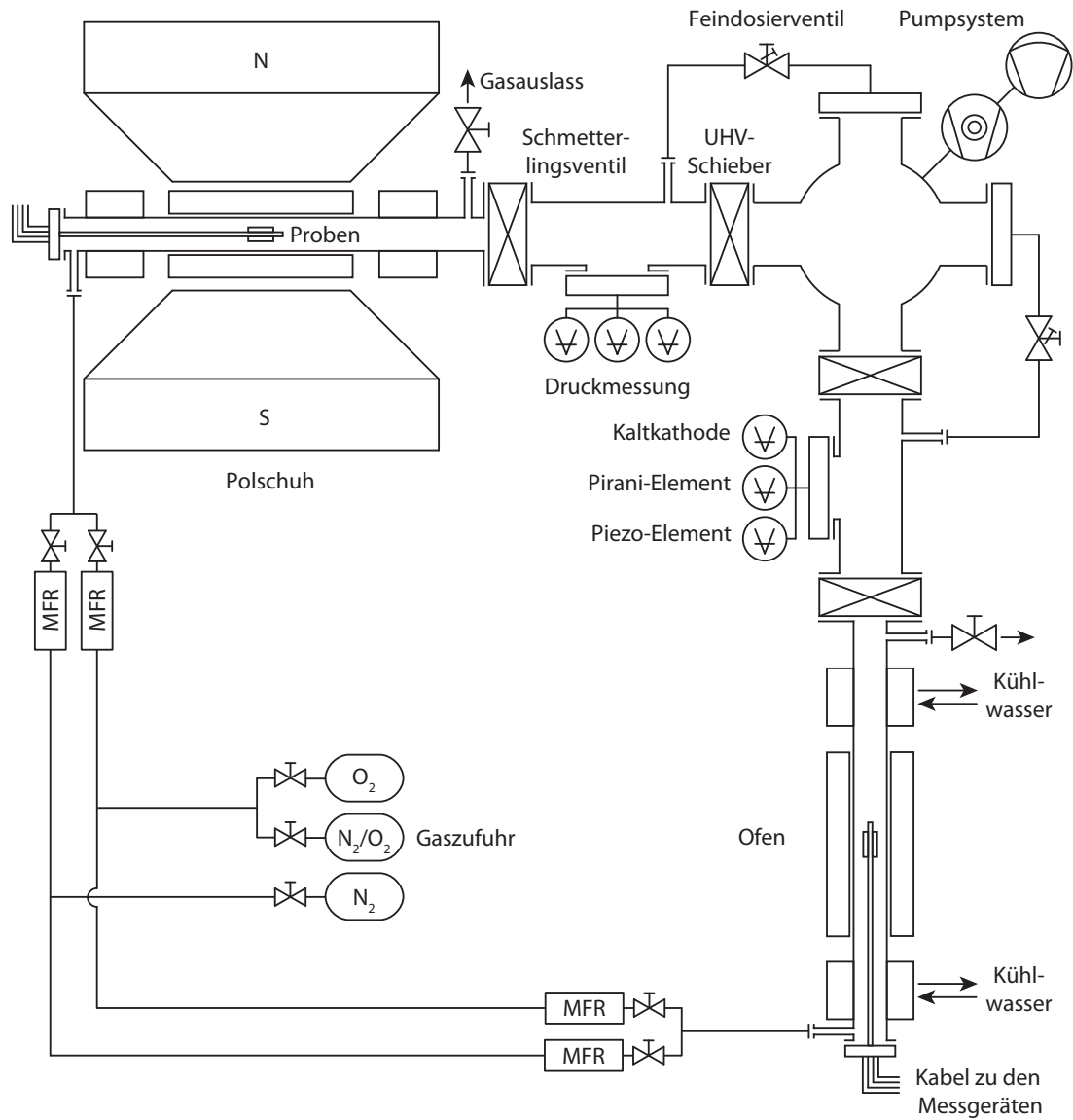


Abbildung 6.8.: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur elektrischen Charakterisierung oxidischer Dünnschichtproben in Abhängigkeit der Temperatur, des Sauerstoffpartial- und des Gesamtdrucks.

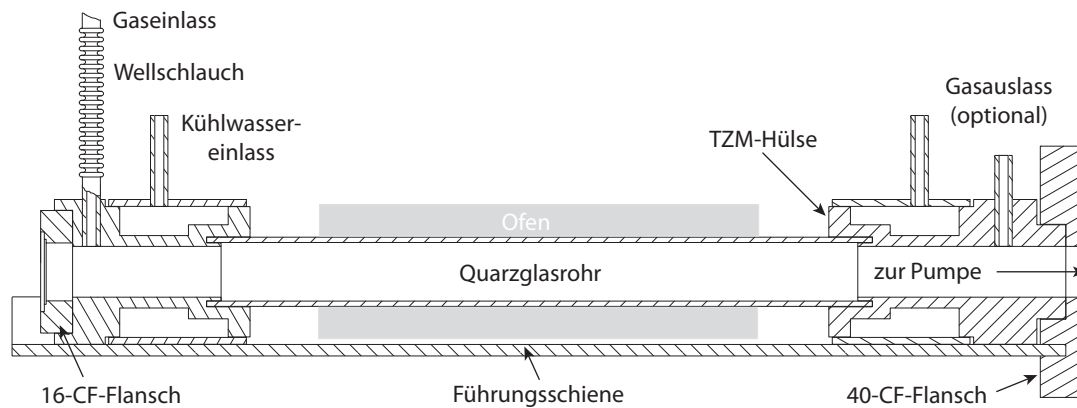


Abbildung 6.9.: Skizze der entworfenen UHV-Messzelle zum Betrieb mit einem Hall-Effekt-Aufbau. Zur Entlastung des Quarzglasrohres bei horizontaler Einbaulage sind alle Teile spannungsfrei auf einer Führungsschiene verklebt. Ein Wellenschlauch am Gaseinlass erlaubt thermische Ausdehnungen des Quarzglasrohres. Eine ausreichende Kühlung der Klebestellen ist durch eine Wasserkühlung sichergestellt.

TZM³. Der lineare Ausdehnungskoeffizient dieser Legierung ($\sim 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ist gegenüber anderen Werkstoffen deutlich geringer. Mechanische Spannungen aufgrund des kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Quarzglas sollen so minimiert werden. Kritischer ist jedoch das auf das Quarzglas wirkende Drehmoment zu sehen, welches durch die schweren Hülsen in horizontaler Einbaulage verursacht wird. Aus diesem Grund werden Rohr, Hülsen und Flansche auf einer Führungsschiene liegend, spannungsfrei verklebt. Die Schiene besteht aus einem Viertel Rohr und ist bereits an den 40-CF-Flansch geschweißt, welcher an die Kammer geflanscht wird. Drehmomente wirken somit nicht mehr auf das Quarzglasrohr. In Kombination mit einem Wellenschlauch am Gaseinlass ist gleichzeitig eine thermische Ausdehnung des Quarzglasrohrs in horizontaler Richtung weiterhin gewährleistet. Der 16-CF-Flansch dient der Montage des Probenhalters. Flansche und Führungsschiene sind aus geschmiedetem Stahl sehr niedriger magnetischer Permeabilität gefertigt (1.4429 ESU⁴).

Um zwei Proben parallel unter gleichen Bedingungen messen zu können, wurde schließlich der in Abbildung 6.10 skizzierte Probenhalter entworfen. Die Kontaktierung der Proben erfolgt aus Platzgründen, wie in Abschnitt 6.6 beschrieben, von den Seiten. Zwei gefederte, in Aluminiumoxidröhrchen geführte und mit Platin beschichtete Aluminiumoxidstäbe drücken die Probe gegen die verbleibenden Zuleitungen aus Platin-Draht, die in einer Tasche aus Aluminiumoxidplättchen fixiert sind. Getragen werden die Proben von einem Aluminiumoxidplättchen, welches zusammen mit den Isolierröhrchen in einen 16 CF-Flansch eingeklebt ist. Auch die Leitungen sind an den Enden mit den Röhrchen verklebt. Sämtliche Klebeverbindungen werden wieder mit einem UHV tauglichen Epoxyd-Harz realisiert.

³Titan-Zirkon-Molybdän; Handelsname der Firma *Plansee* für eine mischkristallgehärtete und teilchenverstärkte Mo-Basislegierung.

⁴Elektroschlacke-Umschmelzverfahren

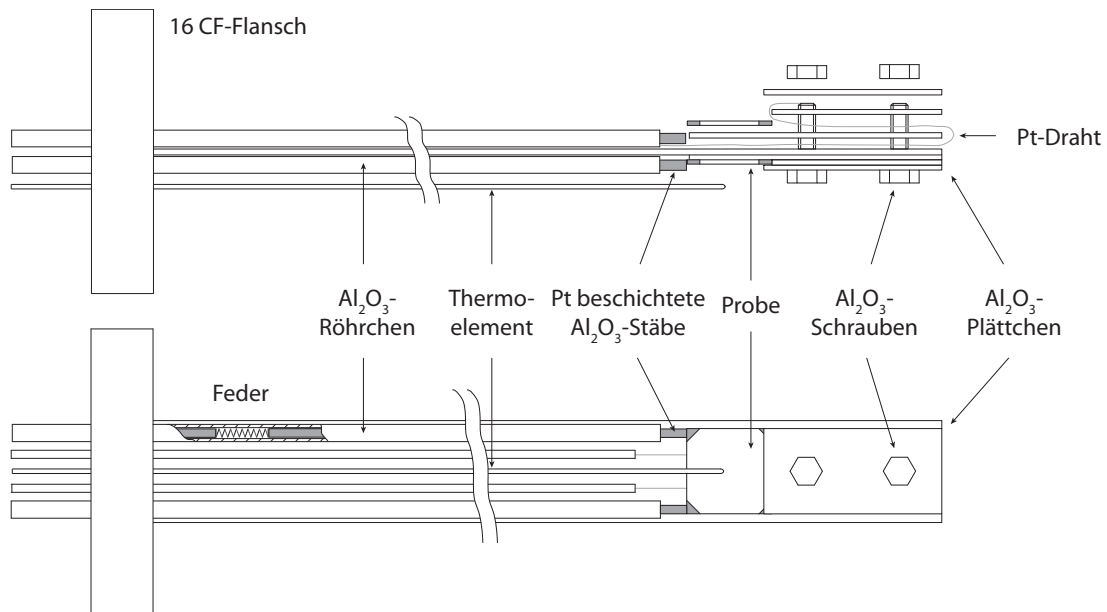


Abbildung 6.10.: Skizze des Probenhalters zur Messung elektrischer Eigenschaften in van der Pauw-Geometrie bei hohen Temperaturen und UHV-Bedingungen. Zu sehen sind eine Seitenansicht (oben) und eine Aufsicht (unten). Zur besseren Übersicht sind Teile des Halters als Explosionszeichnung dargestellt.

6.5. Elektrische Messtechnik und Messprogramme

Die gesamte für die elektrischen Messungen zusammengestellte Messtechnik wird in den folgenden Abschnitten beschrieben. Für die Ansteuerung der Messgeräte wurden mehrere Computerprogramme geschrieben, deren Aufbau im letzten Abschnitt kurz erläutert wird. Zunächst wird jedoch der Ablauf der Messungen und die Berechnung der relevanten Größen dargelegt. Grundlegende Aspekte der Leitfähigkeits- und Hall-Effekt-Messungen sind in Abschnitt 4.5 beschrieben.

6.5.1. Messablauf und Berechnung

Eine detaillierte Beschreibung von Leitfähigkeits- und Hall-Effekt-Messungen ist im Standard ASTM F76 [188] zu finden. Der Messablauf und die Berechnung der relevanten Größen erfolgte für die konzipierten Aufbauten in Anlehnung an diesen Standard nach dem in Referenz [189] beschriebenen Verfahren. Es wurde dabei die Methode nach van der Pauw gewählt. Mit Blick auf die Probe erfolgt die Nummerierung der Kontakte gegen den Uhrzeigersinn. Die Orientierung des Magnetfelds ergibt sich entsprechend Abbildung 4.20.

Durch Vertauschen der Messkontakte lassen sich insgesamt acht Spannungsmessungen zur Bestimmung der Leitfähigkeit realisieren. Unter Berücksichtigung der beiden Polaritäten des Magnetfelds ergeben sich ebenfalls acht mögliche Kombinationen für die Messung der Hall-Spannung. Sämtliche Permutationen sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Im

Tabelle 6.1.: Übersicht der Permutationen zur Messung der spezifischen Widerstände ρ_A und ρ_B sowie der beiden Hall-Konstanten R_{HC} und R_{HD} . Aufgeführt sind die Verbindungen der Messgeräteingänge (high, low) mit den Kontakten der Probe sowie Strom- und Magnetfeldrichtung. Nummerierung der Kontakte und Polarität des Magnetfelds entsprechen Abbildung 4.20.

	Messung	Strom			Spannung		Magnetfeld
		high	low	Vorzeichen	high	low	
ρ_A	U_1	1	2	+	4	3	
	U_2	1	2	−	4	3	
	U_3	2	3	+	1	4	
	U_4	2	3	−	1	4	
ρ_B	U_5	3	4	+	2	1	
	U_6	3	4	−	2	1	
	U_7	4	1	+	2	3	
	U_8	4	1	−	2	3	
R_{HC}	U_{H1}	3	1	+	4	2	+
	U_{H2}	3	1	−	4	2	+
	U_{H3}	3	1	−	4	2	−
	U_{H4}	3	1	+	4	2	−
R_{HD}	U_{H5}	4	2	+	1	3	+
	U_{H6}	4	2	−	1	3	+
	U_{H7}	4	2	−	1	3	−
	U_{H8}	4	2	+	1	3	−

Fall der verwendeten quadratischen Proben, ergeben sich idealerweise jeweils acht gleiche Messwerte, die jedoch mit den zuvor diskutierten Fehlern behaftet sind. Unter Voraussetzung stationärer Bedingungen über den Zeitraum der Messung, können alle Einflüsse bis auf die Ettingshausen-Spannung, durch geeignete Kombinationen der Messungen, eliminiert werden (siehe auch [172]).

Der spezifische Widerstand der Probe wird dann wie folgt berechnet:

$$\rho = \frac{\rho_A + \rho_B}{2} \quad (6.1a)$$

mit

$$\rho_A = \frac{\pi}{\ln 2} w \left(\frac{U_1 - U_2 + U_3 - U_4}{4I} \right) F_A \quad (6.1b)$$

$$\rho_B = \frac{\pi}{\ln 2} w \left(\frac{U_5 - U_6 + U_7 - U_8}{4I} \right) F_B \quad (6.1c)$$

F_A und F_B werden mittels Gleichung 4.35 bestimmt, wobei $R_r = R_A = \frac{U_1 - U_2}{U_3 - U_4}$ bzw. $R_r = R_B = \frac{U_5 - U_6}{U_7 - U_8}$. Im Fall, dass $R_A; R_B > 1$ wird $R_r = \frac{1}{R_A}; \frac{1}{R_B}$.

Für die Hall-Konstante ergibt sich:

$$R_H = \frac{R_{HC} + R_{HD}}{2} \quad (6.2a)$$

mit

$$R_{HC} = \frac{U_{H1} - U_{H2} + U_{H3} - U_{H4}}{4I} \quad (6.2b)$$

$$R_{HD} = \frac{U_{H5} - U_{H6} + U_{H7} - U_{H8}}{4I} \quad (6.2c)$$

Die Abweichung zwischen den spezifischen Widerständen ρ_A und ρ_B sowie den beiden Hall-Konstanten R_{HC} und R_{HD} sollten nicht mehr als 10 % betragen.

6.5.2. Elektrische Messtechnik

Zur Messung des spezifischen Widerstands und der Hall-Spannung werden im einfachsten Fall nur eine Stromquelle und ein Voltmeter benötigt. Die Anforderungen an die Messtechnik sind jedoch von der Impedanz (im Gleichstromfall gleich dem Widerstand) der Probe und der Beweglichkeit der Ladungsträger abhängig. Im Fall sehr kleiner Widerstände und/oder Beweglichkeiten müssen äußerst geringe Spannungen gemessen werden, da der Messstrom, um ein Erwärmen der Probe zu vermeiden, nicht beliebig gesteigert werden kann. Offset-Spannungen, die z. B. durch im Messaufbau vorhandene Thermospannungen oder durch interne offsets der Messgeräte hervorgerufen werden, können dann zu großen Fehlern führen. Sehr große Probenwiderstände erfordern hingegen entsprechend kleinere Testströme, so dass der Einfluss von Leckströmen minimiert werden muss. Außerdem können die Kapazitäten der Messkabel zu sehr großen RC-Zeitkonstanten führen. In beiden Grenzfällen ist eine geeignete Schirmung des Aufbaus und der verwendeten Zuleitungen unabdingbar.

Die im Laufe dieser Arbeit zusammengestellte elektrische Messtechnik soll im Folgenden in Abhängigkeit der messbaren Widerstände in zwei separaten Abschnitten beschrieben werden. Alle Kombinationen von Messgeräten ermöglichen die Bestimmung der Leitfähigkeit, der Hall-Konstante (in Kombination mit einem Elektromagneten) und die Aufnahme von I-V-Kurven. Außerdem besteht die Möglichkeit der Messung des Seebeck-Koeffizienten für Proben mittleren Widerstands.

Mittlere Probenwiderstände

Für Messung an Proben mittleren Widerstands wurde die Kombination aus der Stromquelle 6220 bzw. dem Source-Meter 2400 und dem Multimeter 2700 der Firma *Keithley Instruments* ausgewählt. Die Funktionalität des Modells 2700 wurde um die Module

7709 und 7700 erweitert. Hierbei handelt es sich um eine 6×8 Schalt-Matrix sowie eine 20-Kanal Scanner-Karte mit interner Kaltstellenkompensation, die zur Messung von Thermospannungen eingesetzt werden kann.

In erster Näherung ist der Messbereich hin zu kleinen Widerständen durch die Genauigkeit des Multimeters ($\pm 3,5 \mu\text{V}$) begrenzt. Unter der Annahme einer Leistungsbegrenzung auf 1 mW, einer Magnetfeldstärke von 1 T und einer Beweglichkeit von $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ liefert eine einfach Abschätzung eine untere Grenze von etwa $10 \text{ m}\Omega$ bei einem Fehler $< 3\%$. Die obere Grenze ist im Wesentlichen durch den Innenwiderstand des Multimeters und die Isolation gegeben. Probenwiderstände $> 10 \text{ M}\Omega$ sollten daher mit den im folgenden Abschnitt beschriebenen Geräten gemessen werden.

In Abbildung 6.11 ist der Schaltplan der Matrix mit den angeschlossenen Messgeräten und Proben zu sehen. Die Relais an den Knoten können unabhängig voneinander geschaltet werden, so dass jeder Eingang der Messgeräte mit jedem Kontakt der Proben verbunden werden kann. Jede Reihe und jede Spalte der Matrix besteht aus zwei Leitungen (High, Low), die stets parallel geschaltet werden. Durch Schließen des Kanals 50 lassen sich die beiden Leitungen von Reihe 1 intern mit dem Multimeter des Modells 2700 verbinden. Da jedoch nur die High-Leiter der Spalten an die Proben angeschlossen sind, wurde Reihe 1 Low mit Reihe 2 High verbunden, um die Senke des Multimeters (Input Low) mit den Proben verbinden zu können. Folglich wurden auch die Stromquellen an die High-Leitungen der Reihen 3 und 4 angeschlossen.

Der verwendete Aufbau ermöglicht die sequentielle Messung von zwei Proben nach van der Pauw, wie in Abbildung 6.11 dargestellt. Um Messungen des Seebeck-Koeffizienten durchführen zu können, muss die Probe mit vier Thermoelementpaaren kontaktiert werden (siehe Probe A). Diese sind mit den Kanälen 1–4 (Probe A) bzw. 5–8 (Probe B, nicht gezeigt) des Modells 7700 zu verbinden. Ein Abzweig von jedem Paar ist an die Matrix anzuschließen. Auf diese Weise können die Temperatur- und Spannungsdifferenzen zwischen den Kontakten bestimmt werden. Die Wahl des Thermoelementtyps ist grundsätzlich beliebig. Es sollte jedoch darauf geachtet werden, dass durch den Einsatz geeigneter Materialien für die Probenkontakte und Ausgleichsleitungen keine weiteren Thermospannungen eingebracht werden und die Übergangsstellen zur Matrix auf gleicher Temperatur gehalten werden. Wird auf die Messung des Seebeck-Koeffizienten verzichtet, sind die Proben wie für Probe B dargestellt zu kontaktieren.

Weitere Spannungsmessungen zum Einbinden des potentiometrischen Sauerstoffsensors werden mit der Scanner-Karte 7700 realisiert. Der Anschluss des Sensors sowie der Stromquelle und des Source-Meters erfolgen mit BNC-Kabeln. Der Low-Eingang ist dabei auf den Kabelschirm zu legen. Der Anschluss an die Triaxbuchse der Stromquelle 6220 wird mit einem Adapter realisiert, der den inneren Schirm (Guard) nicht verbindet. Der Kontakt zur Probe wird ebenfalls über BNC-Kabel mit einem Masseschirm hergestellt.

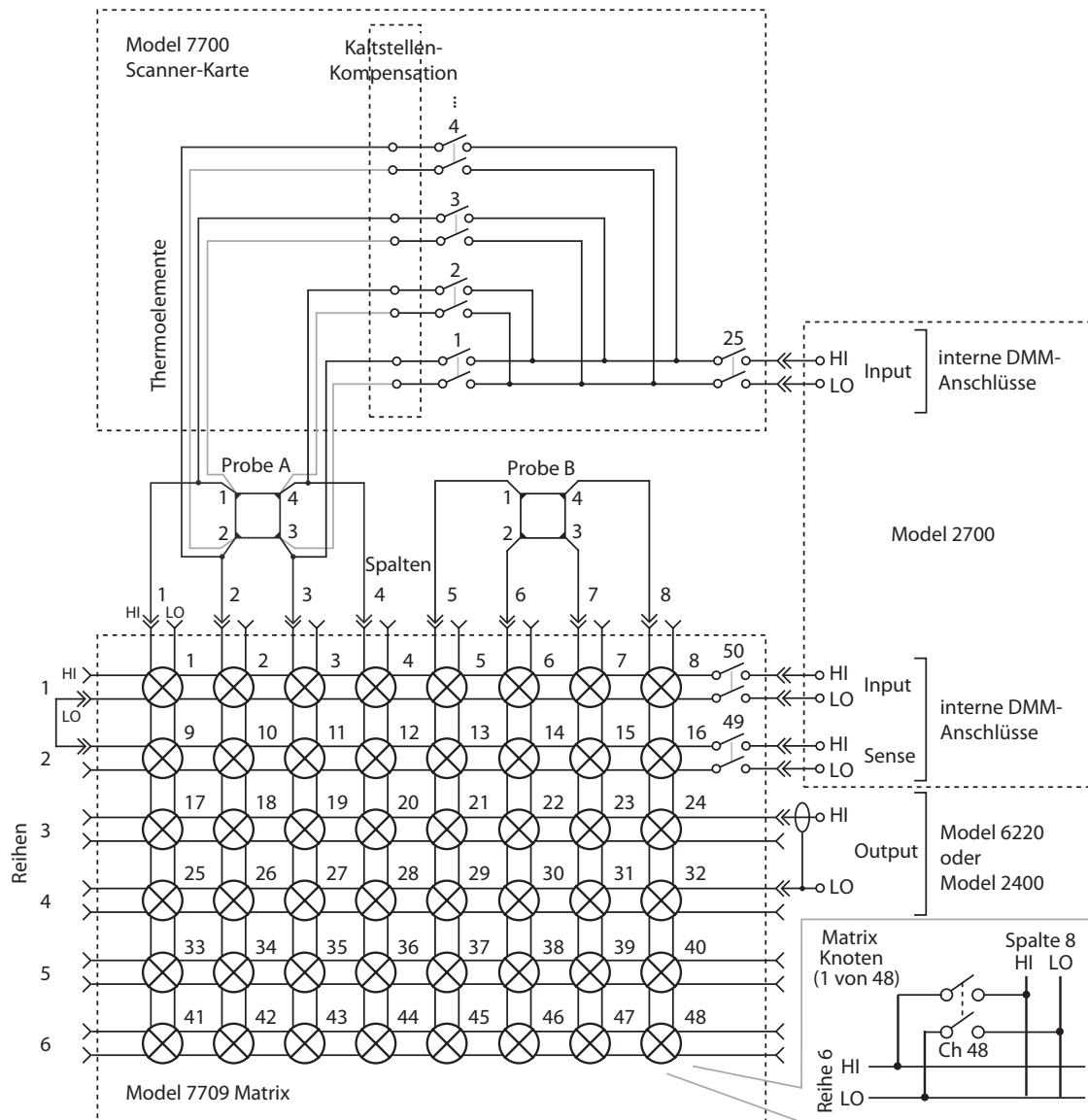


Abbildung 6.11.: Schaltplan der verwendeten Geräte zur Messung von Proben mittleren Widerstands (nach [190, 191]). Dargestellt sind die verwendete 6×8 Matrix und die eingesetzte Scanner-Karte mit Verbindungen zu den Messgeräten und Proben. Probe A zeigt die Kontaktierung zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten, Probe B den Fall, dass darauf verzichtet wird.

Sämtliche Anschlussleitungen an die Matrix münden in einem Sub-D-Stecker mit Metallgehäuse.

Der Low-Eingang der Stromquelle 6220 und des Source-Meters 2400 werden mit Masse verbunden. Die verwendete Buchse des Modells 2400 muss hierzu stets manuell mit der Masseschraube an der Rückplatte verbunden werden. Im Fall der Stromquelle ist dies nicht nötig, da die Belegung der Triax-Schirme über das Messprogramm erfolgt. Das Multimeter wird nicht geerdet (engl. *floating*).

Messung sehr kleiner und großer Probenwiderstände

Der im Folgenden in seiner derzeit aktuellen Version beschriebene Aufbau wurde in dieser Arbeit fortlaufend erweitert, um Messungen über einen größeren Widerstandsbereich durchführen zu können. Folgende Messgeräte der Firma *Keithley Instruments* wurden hierzu kombiniert:

- eine Stromquelle des Typs 6220
- das Multimeter 2700 mit der Scanner-Karte 7700
- eine Schalteinheit, bestehend aus dem Modell 7001 und der Matrixkarte 7152
- zwei Elektrometer des Typs 6517B

In Abbildung 6.12 ist ein schematischer Schaltplan der Geräte zu sehen, um Proben sehr großen Widerstands zu messen ($> 10\text{ M}\Omega$) (siehe auch [192]). Die Spannungsmessung erfolgt differentiell zwischen den Ausgängen der Operationsverstärker der beiden Elektrometer, welche als Spannungsfolger (Verstärkung von 1) betrieben werden. Durch die Impedanzwandlung wird eine geringe Belastung der Eingangsspannung erzielt. Die eigentliche Spannungsmessung erfolgt mit dem Multimeter. Der Aufbau entspricht im Wesentlichen dem von Hemenger [193] vorgeschlagenen Ansatz zum Messen sehr hoch-ohmiger Proben.

Trotz des sehr großen Eingangswiderstands der Elektrometer ($> 200\text{ T}\Omega$) kann es bei der Spannungsmessung an Proben großen Widerstands ($> 100\text{ M}\Omega$) mit nur einem Gerät zu Messfehlern kommen [192]. Ursächlich hierfür ist ein Gleichtaktstrom, der durch kapazitive Kopplungen im Netztransformator der Stromquelle zustande kommt. Wie in Abbildung 6.13 skizziert, schließt sich der Strompfad über die Probe und den Isolationswiderstand des Low-Eingangs des Elektrometers zu Masse. Nähert sich der Probenwiderstand dem Isolationswiderstand, wird der Einfluss des Gleichtaktsignals auf die Messung immer größer und es müssen auf beiden Leitungen Operationsverstärker eingesetzt werden.

Um Leckströme in den Kabeln zu minimieren wird der Ausgang der Spannungsfolger der Elektrometer mit dem inneren Schirm der verwendeten Triaxial-Kabel verbunden

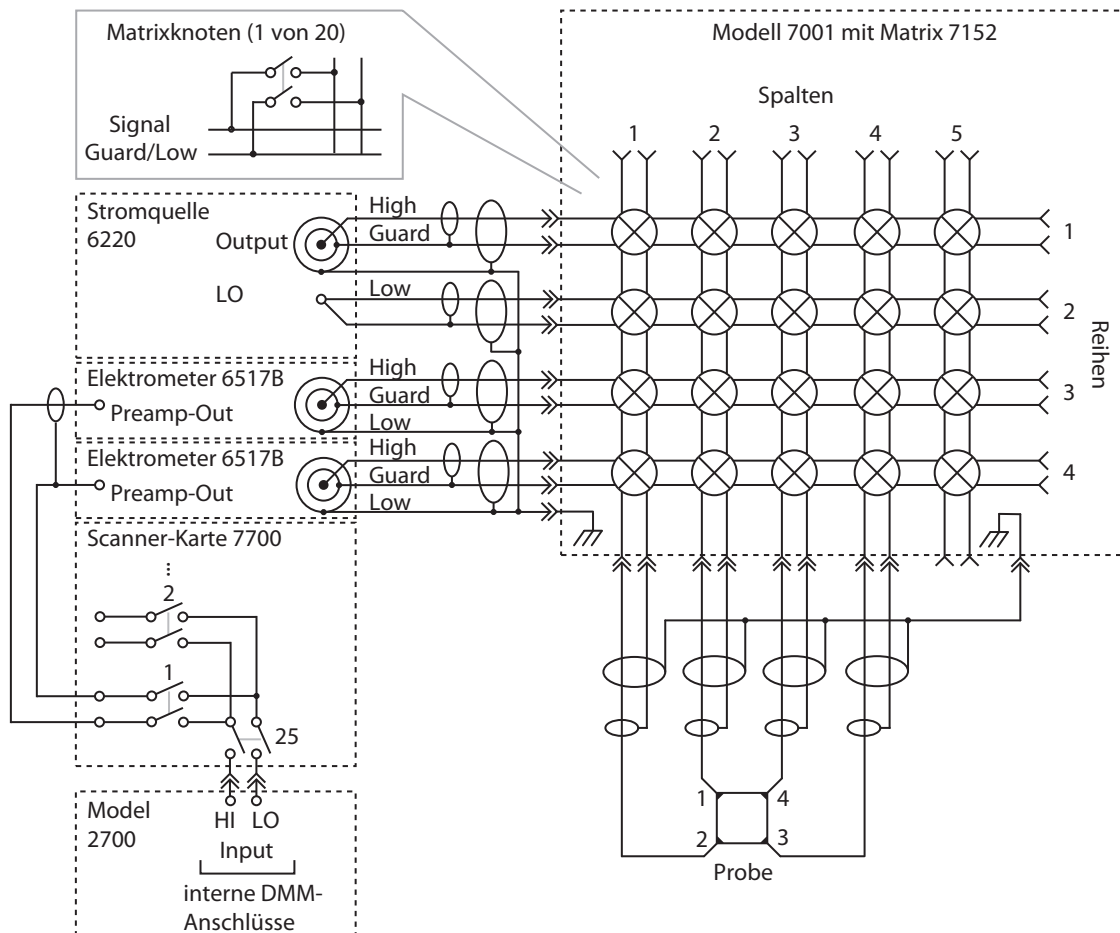


Abbildung 6.12.: Schaltplan der verwendeten Geräte zur Messung von Proben sehr großen Widerstands (nach [190, 191]). Dargestellt sind die verwendete 4×5 Matrix mit Verbindungen zu den Messgeräten und der Probe. Alle Verbindungen mit der Matrix erfolgen mit Triaxial-Kabeln. Die Spannungsmessung wird differentiell an den Ausgängen der Operationsverstärker (Preamp-Out) der beiden Elektrometer mit einem Multimeter durchgeführt.

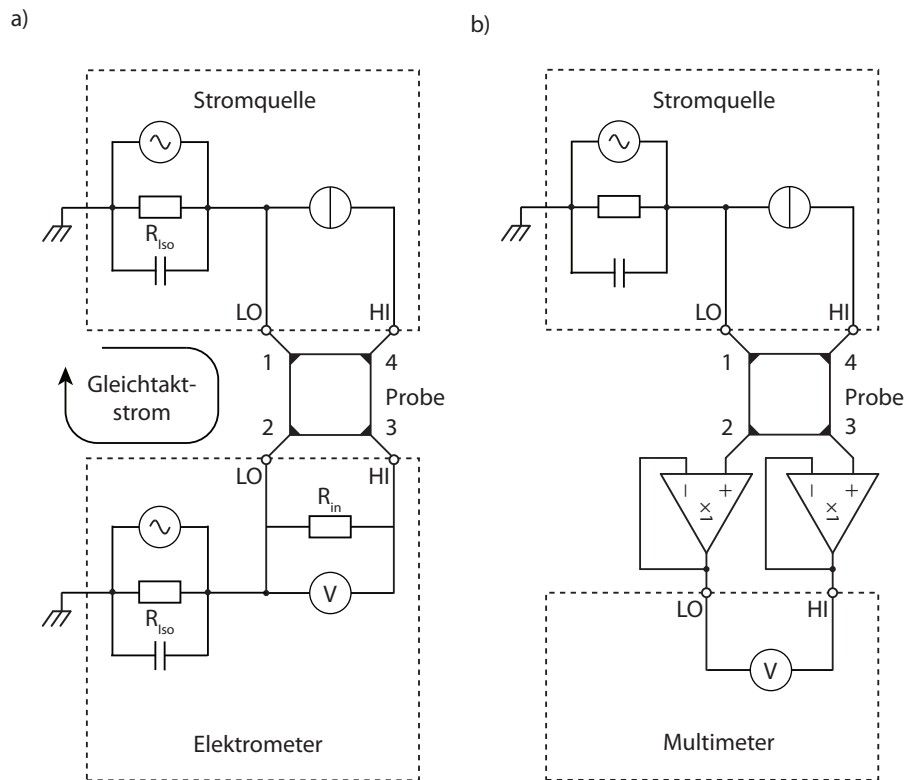


Abbildung 6.13.: Vier-Punkt-Messung an Proben sehr großen Widerstands mit nur einem Elektrometer (a) und Ersatzschaltbild einer differentiellen Spannungsmessung (b) (nach [192]). Bei der Messung mit nur einem Elektrometer kann es aufgrund eines Gleichtaktstroms, der über die Isolationswiderstände der Messgeräte gegen Masse fließt, zu Messfehlern kommen. Durch den Einsatz von zwei Impedanzwandlern mit extrem großem Eingangswiderstand kann der Gleichtaktstrom minimiert und die Messung mit einem einfachen Multimeter durchgeführt werden.

(engl. *guard*). Somit ist die Potentialdifferenz zwischen Innenleiter und erstem Schirm Null und Leckströme werden effektiv unterdrückt. Ein weiterer entscheidender Vorteil ist die Eliminierung der Kabelkapazitäten, die im Fall sehr hochohmiger Proben zu extrem großen RC-Zeitkonstanten führen und präzise Messungen erschweren. Auch der Schirm des High-Ausgangs der verwendeten Stromquelle kann intern mit einem Spannungsfolger betrieben werden. In Kombination mit der verwendeten Matrix, welche Seele und inneren Schirm parallel schaltet, ist so eine durchgängige Schirmung der Leitungen sichergestellt. An den inneren Schirmen können u. U. Spannungen über 100 V anliegen, so dass der äußerste Schirm der Triaxial-Kabel mit Masse verbunden ist und neben seiner Funktion als Abschirmung gegen externe Störsignale auch als Sicherheitsschirm dient.

Zur Messung von Widerständen $< 100 \text{ k}\Omega$ sollten die Elektrometer aus dem Aufbau entfernt werden und die Spannungen alleine mit dem Multimeter bestimmt werden. Um Messungen sehr leitfähiger Proben zu ermöglichen wurde kürzlich ein Nanovoltmeter des Typs 2182A (*Keithley*) beschafft, welches das Multimeter ersetzen soll. Die Messung sehr leitfähiger Proben wurde jedoch bisher noch nicht optimiert und ist u. U. durch die Kontakt-Spannungen der verwendeten Matrix limitiert. Das Schaltsystem kann aber problemlos um eine geeignete Matrix erweitert werden.

Messungen der Probentemperatur können mit der Scanner-Karte 7700 bzw. in Zukunft über einen zweiten Kanal des Nanovoltmeters durchgeführt werden.

6.5.3. Messprogramme

Die Steuerung aller beschriebenen Aufbauten erfolgt computergestützt über die Übertragungsstandards GPIB und RS232. Hierzu wurden mehrere Messprogramme in der graphischen Programmiersprache *LabVIEW* geschrieben. Die Struktur der unterschiedlichen Programme ähneln sich weitgehend. Aufgrund der Komplexität der Programme ist deshalb in Abbildung 6.14 nur ein Flussdiagramm gezeigt, welches den Ablauf der Messungen schematisch darstellt.

Vor Beginn der Messung erfolgt eine Initialisierung der Geräte und die Erstellung der Dateien, in die im Verlauf des Experiments die Messwerte geschrieben werden. Um zeitabhängige Prozesse untersuchen zu können, befinden sich alle übrigen Programmschritte in einer *While*-Schleife, die über verschiedene Abbruchkriterien beendet werden kann. Die unterschiedlichen Messungen innerhalb der Schleife laufen sequentiell ab und können zum Großteil über die Benutzeroberfläche ausgewählt oder deaktiviert werden. Die Messung von I-V-Kennlinien und des Hall-Effekts kann dabei auch nach einer Benutzerdefinierten Anzahl von Messdurchgängen ausgeführt werden. Alle relevanten Parameter wie z. B. Stromstärken, Verzögerungszeiten oder Schrittweiten werden während jedem Durchlauf neu abgerufen und können somit auch während der Messung über die Bedieneroberfläche geändert werden. Wie in Abschnitt 6.5.2 beschrieben, können mit einigen Geräten zwei

Proben gemessen werden. Der gesamte Messzyklus wiederholt sich dann innerhalb der Schleife, wobei sämtliche Parameter für die zweite Probe neu übergeben werden.

Da einige Aufbauten über keine separate Spannungsquelle verfügen, wird in diesen Fällen die Messung von I-V-Kennlinien durch Einprägen verschiedener Ströme und Bestimmung des Spannungsabfalls zwischen denselben Probenkontakten durchgeführt. Die entsprechenden Programme bieten dabei die Wahl zwischen einer konstanten und einer sich logarithmisch ändernden Schrittweite.

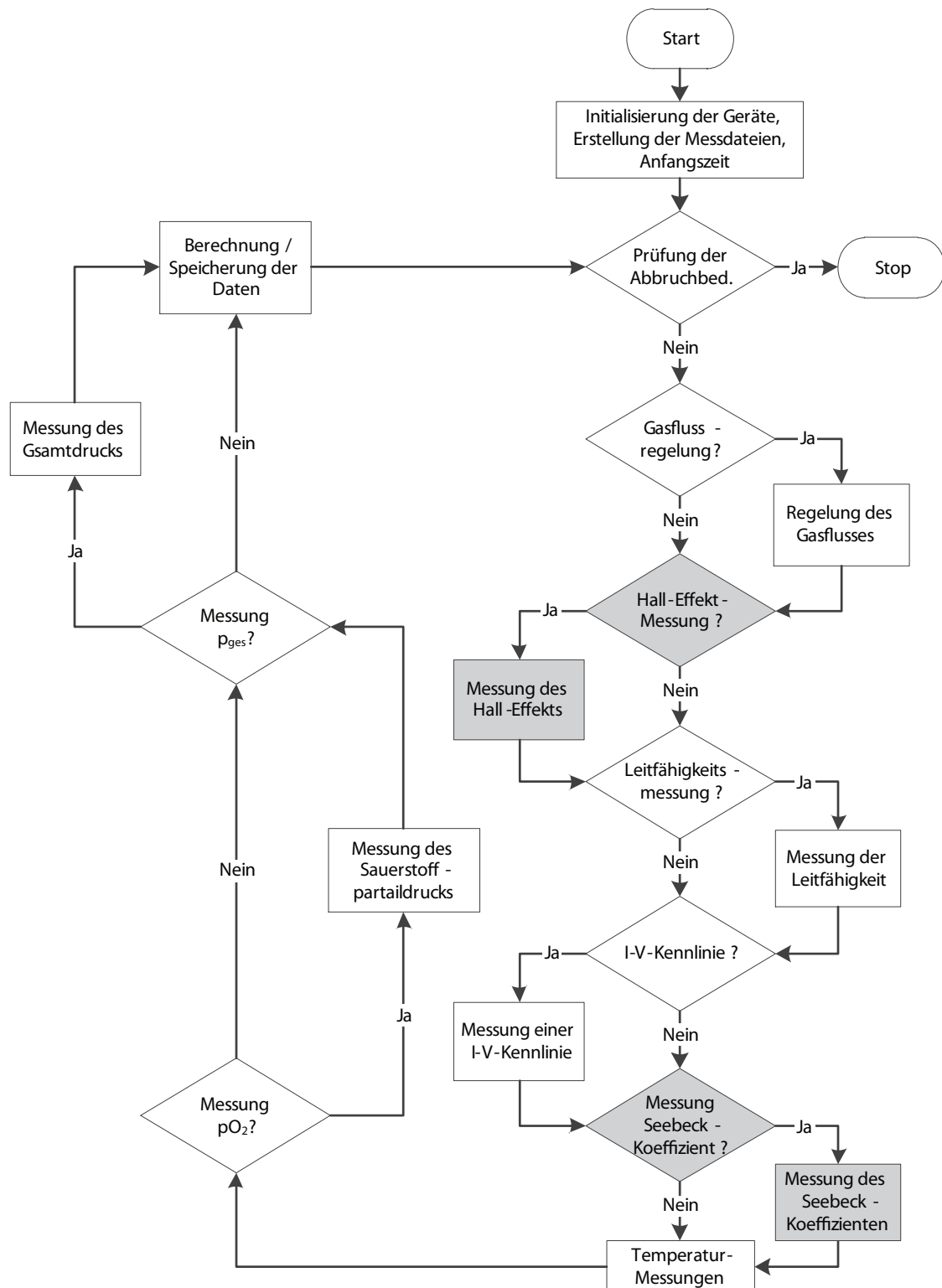


Abbildung 6.14.: Flussdiagramm der verschiedenen Messprogramme. Grau unterlegte Sequenzen sind nicht in allen Programmen enthalten. Werden zwei Proben gleichzeitig gemessen, wiederholen sich sämtliche Schritte mit den neuen Messparametern bevor die Abbruchbedingung geprüft wird.

Teil II.

Unbedeckte Oberflächen

7. In₂O₃- und SnO₂-Oberflächen

In diesem Kapitel soll ein Überblick über die Oberflächenpotentiale von In₂O₃ und SnO₂ gegeben werden. Für ein Verständnis der an Oberflächen und Grenzflächen ablaufenden Prozesse ist die Kenntnis dieser Größen und deren Beeinflussung durch Präparationsbedingungen oder Nachbehandlungen von entscheidender Bedeutung. Die Austrittsarbeit spielt z. B. eine zentrale Rolle im Rahmen des Ionosorptionsmodells [194, 195] und hat damit eine große Bedeutung für den Sauerstoffaustausch an Oxidoberflächen (siehe Diskussion in Abschnitt 11.3). Auch die Bandanpassung schwach wechselwirkender Oberflächen, wie die Grenzflächen zwischen anorganischen und organischen Halbleitern, wird wesentlich durch die Austrittsarbeit der beteiligten Materialien bestimmt [196, 197].

Einflüsse der Oberflächenorientierung und -Terminierung auf die Austrittsarbeit und das Ionisationspotential werden im folgenden detailliert für die beiden Materialien dargestellt. Der Schwerpunkt liegt auf In₂O₃-Oberflächen deren Oberflächenpotentiale vor dem Hintergrund neuer Ergebnisse diskutiert werden. Der Abschnitt über SnO₂-Oberflächen resümiert zunächst den Stand der Literatur, um anschließend die Adsorption von Sauerstoff an diesen näher zu beleuchten. Das Kapitel endet mit einer Zusammenfassung und einem Vergleich der Oberflächenpotentiale beider Materialien.

7.1. In₂O₃-Oberflächen

Indiumoxid zählt, vor allem in seiner mit Zinn dotierten Form (ITO), zu den am längsten und meist verwendeten TCOs [1, 198]. Wie eingangs erwähnt, findet dieses Material breite Anwendung in Bereichen, wie z. B. der Gassensorik, der Photovoltaik oder der organischen Elektronik. Trotz der hohen Relevanz von Ober- und Grenzflächen für diese Technologien, wurde erst in jüngeren Jahren verstärkt begonnen, die Oberflächenpotentiale von In₂O₃ systematisch und umfassend zu untersuchen [23, 24, 26–31, 199–201]. Eine Vielzahl von Arbeiten beschäftigt sich mit der Bestimmung von Austrittsarbeiten polykristalliner Dünnschichten in Abhängigkeit bestimmter Nachbehandlungen [202–211]. Hierbei wird meist über relative Unterschiede berichtet. Die Kenntnis dieser Änderungen alleine lässt jedoch keine Rückschlüsse auf mögliche Ursachen zu, da sowohl Verschiebungen des Fermi-niveaus als auch Änderungen des Oberflächendipols direkten Einfluss auf die Austrittsarbeit haben (siehe auch Abschnitt 4.3). Um die beiden Faktoren zu trennen, muss neben der Austrittsarbeit das Ionisationspotential bzw. die Elektronenaffinität bestimmt werden. Änderungen des Oberflächendipols spiegeln sich in diesen Größen direkt

wider. Die in dieser Hinsicht einzig umfassenden Untersuchungen der Oberflächenpotentiale von In_2O_3 und ITO waren zu Beginn dieser Arbeit die von Gassenbauer *et al.* [24, 26, 27, 200] und Harvey *et al.* [28, 29] durchgeführten Studien. Eine systematische Darstellung der Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Austrittsarbeit, Ionisationspotential und Fermi-niveau-Position mittels PES wurden erstmalig 2009 von Klein *et al.* [31] für dotierte und undotierte In_2O_3 -, SnO_2 - und ZnO -Dünnschichten vorgestellt.

Für die eindeutige Interpretation der gefundenen Abhängigkeiten zwischen Oberflächenpotentialen und Präparationsbedingungen bzw. Nachbehandlungen sind Informationen über die Oberflächenpotentiale einkristalliner Oberflächen unabdingbar. Dies bezieht sich vor allem auf Variationen des Dipols an der Oberfläche. Dieser wird im Wesentlichen von der Stöchiometrie der Oberfläche (Terminierung) bestimmt. Die Oberflächenterminierung kann zudem von der kristallographischen Orientierung abhängen, wie z. B. im Fall von ZnO [212–214] oder GaAs [215], und/oder in Abhängigkeit des chemischen Potentials der Komponenten variieren, wie für SnO_2 -Oberflächen beobachtet wurde (siehe 7.2). Im Gegensatz zu ZnO und SnO_2 sind Daten der Oberflächenpotentiale wohl definierter In_2O_3 - und ITO-Oberflächen, nicht zuletzt wegen des Mangels an erhältlichen Einkristallen, nicht verfügbar.

Eine Alternative zu Untersuchungen an Einkristallen stellt die Epitaxie dünner Schichten dar. Um den Einfluss der Oberflächenorientierung auf die Oberflächenpotentiale näher zu untersuchen, wurden deshalb in Zusammenarbeit mit Hohmann epitaktische In_2O_3 -Schichten präpariert [30, 216]. Die Ergebnisse dieser mit PES untersuchten Schichten werden im folgenden dargestellt und anschließend in Zusammenhang mit den Ergebnissen polykristalliner In_2O_3 - und ITO-Schichten diskutiert. Zunächst soll jedoch ein kurzer Überblick über die Struktur und Stabilität von In_2O_3 -Oberflächen gegeben werden.

7.1.1. Struktur, Stabilität und Ionisationspotentiale

Betrachtungen zur Stabilität von Oberflächen ionischer Kristalle erfolgten 1979 durch Tasker [217]. Nach seiner Klassifizierung können drei Typen von Oberflächen unterschieden werden, deren Ladungsverteilung beispielhaft in Abbildung 7.1 skizziert ist. Aufgrund stöchiometrischer Zusammensetzung sind Oberflächen des Typ 1 ladungsneutral und weisen kein Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche auf. Sie stellen stabile Oberflächen dar. Die $\{110\}$ -Ebenen des In_2O_3 können als Typ 1 betrachtet werden. Typ 2 Oberflächen tragen eine Nettoladung. Durch die Stapelung dipolfreier Wiederholeinheiten können allerdings auch diese Oberflächen als stabil angesehen werden und es sollten nur geringe Relaxationen der Oberflächenatome auftreten. Die $\{111\}$ -Ebenen des In_2O_3 fallen in diese Kategorie. Die Wiederholeinheiten können hierbei, in Analogie zur Fluorit-Struktur, näherungsweise als Ebenen von Indium-Ionen aufgefasst werden, die von zwei Sauerstoff-Ebenen eingeschlossen sind. Schließlich sind Oberflächen des Typs 3 aufgrund

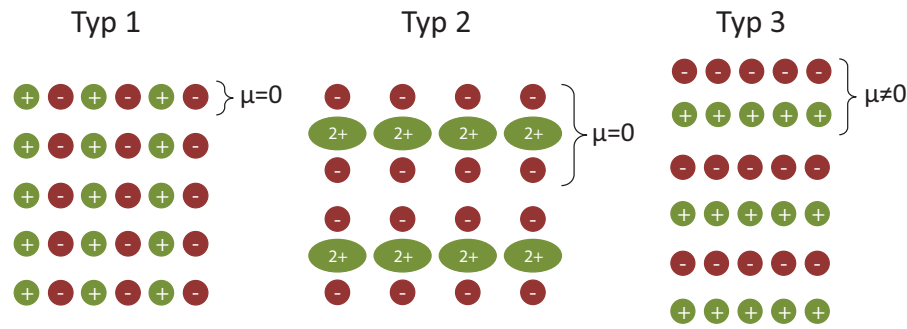


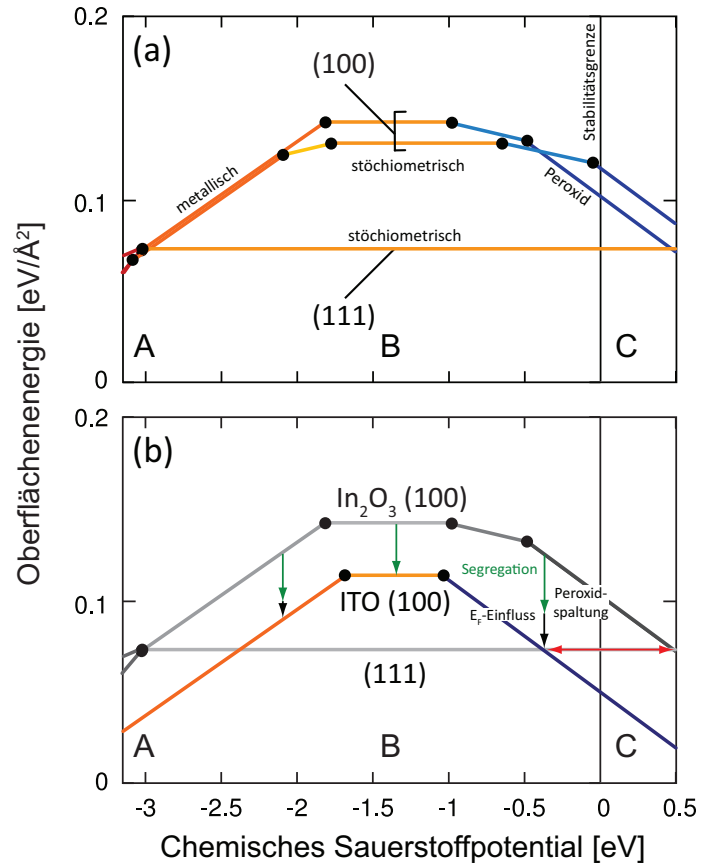
Abbildung 7.1.: Klassifikation ionischer Kristalloberflächen nach Tasker [217] (aus [30], © IOP Publishing. Reproduced by permission of IOP Publishing. All rights reserved.). Typ 1 Oberflächen bestehen aus ladungsneutralen Ebenen ohne Dipolmoment. Oberflächen des Typ 2 können ebenfalls aus dipolfreien Wiederholeinheiten konstruiert werden, die jedoch nicht ladungsneutral sind. Der Typ 3 weist geladene Ebenen und ein Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche auf.

der Ladungsverteilung senkrecht zur Oberfläche nicht dipolfrei und damit aus elektrostatischer Sicht als instabil zu betrachten. Hierzu zählen die $\{100\}$ -Ebenen des In_2O_3 , die alternierend aus Sauerstoff- und Indiumlagen aufgebaut sind. Um diese Oberflächen zu stabilisieren kommt es in der Regel zur Rekonstruktion.

Übereinstimmend mit der Einordnung nach Tasker nehmen die mittels Dichte-Funktional-Theorie (DFT) berechneten Energien stöchiometrischer In_2O_3 -Oberflächen in folgender Reihenfolge zu [23, 201, 218]: $\gamma(111) < \gamma(110) < \gamma(211) < \gamma(100)$. Stöchiometrien und Stabilitätsbereiche in Abhängigkeit der chemischen Umgebung wurden für diese Oberflächen kürzlich von Ágoston *et al.* [23, 218] eingehend mittels DFT untersucht. Abbildung 7.2 zeigt die Oberflächenenergien für die thermodynamisch stabilen (111)- und (100)-Terminierungen in Abhängigkeit des chemischen Potentials des Sauerstoffs. Erwartungsgemäß zeigen die Rechnungen kaum Variationen der Stöchiometrie für die (111)-Oberfläche. Nur unter sehr reduzierenden Bedingungen (Bereich A) sind metallische Oberflächen für diese Orientierung stabil. Eine weitere Oxidation der stöchiometrischen Oberfläche wird hingegen thermodynamisch nicht favorisiert. Dies steht in Einklang mit LEED und STM-Untersuchungen an epitaktischen [111]-orientierten In_2O_3 -[219] und ITO-Schichten [220], wonach nicht rekonstruierte 1×1 -Oberflächen beobachtet wurden. Für die (110)-Oberfläche zeigen die Rechnungen ähnliche Ergebnisse.

Aufgrund der hohen Oberflächenspannung erweist sich die stöchiometrische (100)-Oberfläche nur in einem begrenzten Bereich mittleren chemischen Sauerstoffpotentials als stabil. Generell muss zwischen zwei verschiedenen (100)-Oberflächen unterschieden werden, die sich in der Anzahl von Kationen auf b- und d-Plätzen (siehe Kapitel 2.1.1) in der obersten Indiumlage unterscheiden [23, 218]. Unter reduzierenden Bedingungen sind für beide Oberflächen rein metallische Terminierungen am stabilsten. Der Übergang erfolgt deutlich früher als für die (111)- und (110)-Oberfläche. Entgegen der hohen Stabilität der stöchiometrischen (111)- und (110)-Oberfläche kann die (100)-Oberfläche

Abbildung 7.2: (a) Oberflächenenergien in Abhängigkeit des chemischen Sauerstoffpotentials für (111) und (100) In_2O_3 -Oberflächen (aus [30], © IOP Publishing. Reproduced by permission of IOP Publishing. All rights reserved.). Die verschiedenen Geraden entsprechen unterschiedlichen Oberflächenterminierungen. Aufgrund von zwei inäquivalenten Indiumebenen ergeben sich die beiden Verläufe für die (100)-Oberfläche. In (b) ist der Einfluss einer Sn-Dotierung auf eine dieser Oberflächen beispielhaft skizziert (nach [218], mit freundlicher Genehmigung von P. Ágoston).



unter Bildung von Sauerstoffdimeren (Peroxidbildung) weiter oxidiert werden. Relativ zu den unterschiedlichen Terminierungen der (111)-Oberfläche liegen die Energien der (100)-Oberfläche stets höher. Lediglich unter sehr reduzierenden Bedingungen nahe der Stabilitätsgrenze fallen die (100)-Oberflächenenergien geringer aus.

Die Auswirkungen einer Sn-Dotierung auf die Oberflächenenergien und deren Stabilitätsbereiche wurde ebenfalls von Ágoston *et al.* [23, 218] untersucht. Wesentliche Ergebnisse im Hinblick auf die (100)-Oberflächen und deren Phasenübergänge sind die Destabilisierung von Dimeren durch Sn-Dotanden in der ersten Indiumlage und die gleichzeitige Stabilisierung negativ geladener Oberflächen durch die erhöhte Ladungsträgerkonzentration (Einfluss des Fermi-Niveaus). Unter oxidativen Bedingungen werden daher überstöchiometrische vorwiegend sauerstoffanionenterminierte Oberflächen vorausgesagt, was durch den Vergleich experimenteller STM-Aufnahmen [221] mit simulierten Bildern [23, 218] gestützt wird. Darüber hinaus zeigen die Rechnungen, dass die experimentell beobachtete Segregation von Zinn an der Oberfläche von ITO-Schichten [24, 26, 222, 223] zu einer elektrostatischen Stabilisierung der (100)-Oberfläche gegenüber der stöchiometrischen (111)-Oberfläche führt. Die resultierenden Unterschiede zwischen In_2O_3 - und ITO-Oberflächen sind in Abbildung 7.2 (b) schematisch zusammengefasst.

Ionisationspotentiale wurden neben Ágoston *et al.* [23, 30] auch von Walsh und Catlow [201] mittels DFT für verschiedene In_2O_3 -Oberflächen berechnet. Ihre Rechnungen

Tabelle 7.1.: Mittels DFT berechnete Ionisationspotentiale unterschiedlich terminierter (111), (110) und (100) In_2O_3 -Oberflächen (aus [23]).

Oberfläche	Terminierung	I_p [eV]
(111)	stöchiometrisch	7,1
(110)	stöchiometrisch	6,5
	metallisch	6,8
(100)	stöchiometrisch	8,5
	komplett Sauerstoff	9,5
	Peroxid	7,7

wurden unter Verwendung von Hybrid Funktionalen (HSE03) durchgeführt, die die Bandlücke wesentlich besser reproduzieren, als die LDA-Rechnungen von Ágoston. Allerdings wurde in ihren Rechnungen der Einfluss von Oberflächenzuständen nicht berücksichtigt. Die von Ágoston vorausgesagten relativen Änderungen des I_p zwischen den verschiedenen Oberflächen sind demnach als genauer anzusehen. Die absoluten Werte sind möglicherweise um 0,5 eV unterschätzt [23] und für einige In_2O_3 -Oberflächen in Tabelle 7.1 aufgelistet.

7.1.2. Oberflächenpotentiale epitaktischer Schichten

Neben Einkristallen stellen epitaktische In_2O_3 -Schichten ein ideales System dar, um den Einfluss von Oberflächenorientierung und -terminierung auf die Oberflächenpotentiale zu untersuchen. Da In_2O_3 -Einkristalle praktisch nicht verfügbar sind wurden in Zusammenarbeit mit Hohmann [30, 216] dotierte und undotierte In_2O_3 -Schichten auf [100]- und [111]-orientierten Einkristallen aus Yttrium stabilisiertem Zirkondioxid (YSZ) abgeschieden.

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit und geringen Fehlanpassung der Gitterkonstanten sind YSZ-Einkristalle ideale Substrate für die Heteroepitaxie von In_2O_3 [30, 219–221, 224–232]. Durch die Zugabe von > 8 mol % Y_2O_3 kann ZrO_2 in seiner Hochtemperaturphase, der kubischen Fluorit-Struktur (Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), stabilisiert werden [233]. Die im folgenden präsentierten Ergebnisse wurden mit 9,5 mol % Y_2O_3 dotierten Einkristallen erzielt, welche eine Gitterkonstante von $a_{\text{YSZ}} = 5,14 \text{ \AA}$ aufweisen. Das Verhältnis der Gitterkonstanten von Schicht und Substrat beträgt folglich 2:1 ($a_{\text{In}_2\text{O}_3} = 10,117 \text{ \AA}$) und die sich ergebende Fehlanpassung lediglich $\sim -1,6 \%$.

Die Deposition der In_2O_3 -Schichten erfolgte mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung in der *Oxidkammer II* am DAISY-Mat. Auf diese Weise konnten die Oberflächenpotentiale *in situ* mit PES untersucht werden. Es wurden stets zwei Substrate unterschiedlicher Orientierung ([100] und [111]) gleichzeitig beschichtet. Details der Schicht-Präparation und zur Vorbehandlung der Substrate sind in den Referenzen [30, 216] beschrieben.

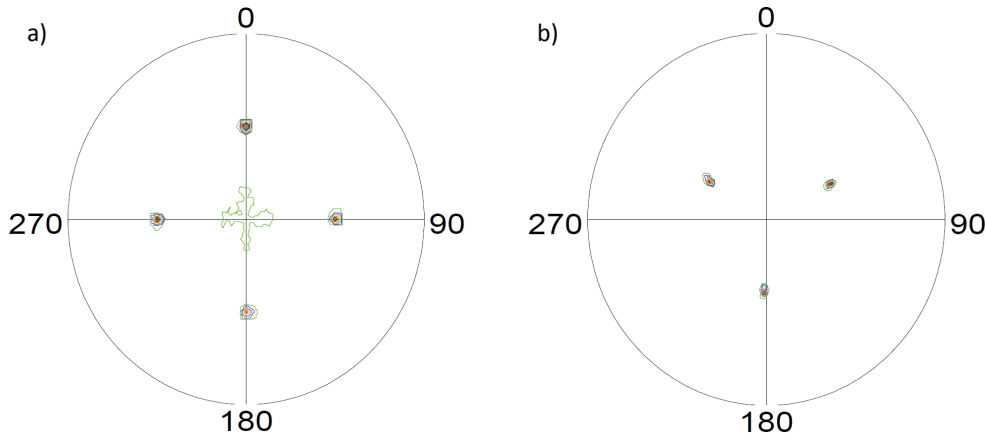


Abbildung 7.3.: Polfiguren des 404-Reflexes epitaktischer [100] (a) und [111] (b) orientierter In_2O_3 -Schichten auf YSZ (aus [30], © IOP Publishing. Reproduced by permission of IOP Publishing. All rights reserved.). Die Schichten wurden durch Magnetron-Kathodenzerstäubung mit 10 % Sauerstoff im Prozessgas abgeschieden.

Das epitaktische Wachstum der Filme wurde durch Röntgenbeugung (XRD) verifiziert. Hierzu wurde die Orientierungsbeziehung zwischen Substrat und Schicht mit Messungen in θ - 2θ -Geometrie und Polfiguren einzelner In_2O_3 -Reflexe untersucht [30, 216]. Beispielhaft sind in Abbildung 7.3 Polfiguren des 404-Reflexes, zweier mit 10 % Sauerstoff im Prozessgas abgeschiedener Proben, dargestellt. Die Messung der [100]-orientierten Schicht (Abbildung a)) zeigt vier sehr scharfe Reflexe in regelmäßigen Abständen von $\Delta\phi=90^\circ$. Die Orientierungsbeziehung $\text{In}_2\text{O}_3(100)||\text{YSZ}(100)$ wird durch das Auftreten der Reflexe unter $\chi=45^\circ$, dem Winkel zwischen der [100]- und [404]-Richtung, deutlich. Das orientierte Aufwachsen der Schicht in der Ebene spiegelt sich in der beobachteten Vierzähligkeit wider. Ähnliche Betrachtungen gelten für die auf dem [111]-orientierten Substrat abgeschiedenen Schicht. Der gemessene Winkel χ der drei beobachteten Reflexe entspricht hier dem Winkel zwischen der [111]- und der [404]-Richtung im Kristallgitter. Dies spricht für die Orientierungsbeziehung $\text{In}_2\text{O}_3(111)||\text{YSZ}(111)$. Die [111]-Richtung ist eine dreizählige Drehachse im kubischen Kristallsystem. Aufgrund der Orientierung in der Ebene finden sich daher die Reflexe in Abständen von $\Delta\phi=120^\circ$.

Die UP-Spektren von vier epitaktischen In_2O_3 -Schichten sind in Abbildung 7.4 gezeigt. Die Präparation der Proben erfolgte mit 0 % und 10 % Sauerstoff im Prozessgas auf [100]- und [111]-orientierten YSZ-Substraten. Die Spektren wurden zur besseren Vergleichbarkeit normiert und um die Bindungsenergie des Valenzbandmaximums verschoben ($E_{\text{VBM}} = 0 \text{ eV}$). Die Form der Spektren ähnelt sich weitgehend. Geringfügige Unterschiede zwischen den beiden Orientierungen sind jedoch bei etwa 6 eV und 11 eV zu finden (schattierte Bereiche in Abbildung 7.4). Dies könnte ein weiterer Hinweis auf ein epitaktisches Aufwachsen der Schichten sein. Die Emissionen bei 11 eV sind ggf. mit Endzustandseffekten zu erklären, die ihren Ursprung in mit Sekundärelektronen besetzten Leitungsbandzuständen oberhalb des Vakuum-Niveaus haben.

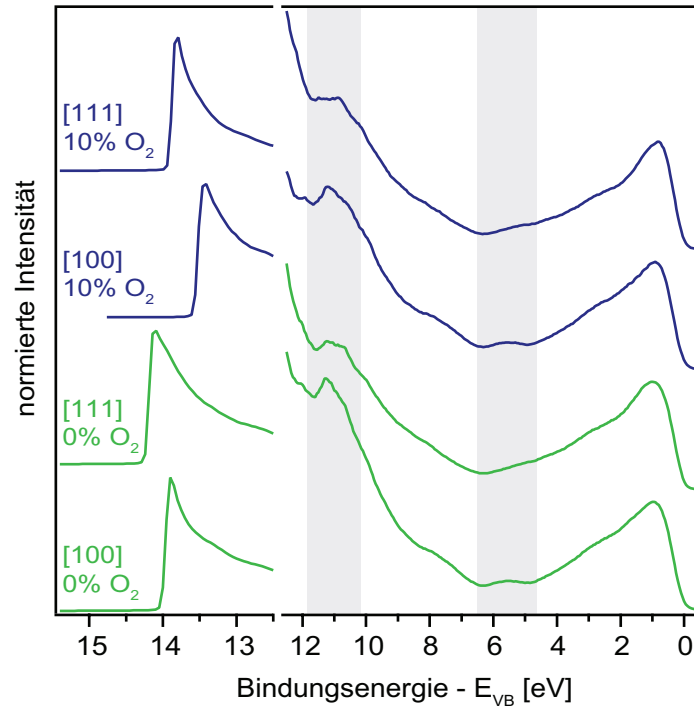


Abbildung 7.4.: Normierte UP-Spektren epitaktischer In_2O_3 -Schichten. Die Abscheidung erfolgte mit und ohne Sauerstoff im Prozessgas auf [100]- und [111]-orientiertem YSZ (nach [30], mit freundlicher Genehmigung von IOP Publishing).

Tabelle 7.2.: Mittels UPS bestimmte Ionisationspotentiale epitaktischer [111]- und [100]-orientierter In_2O_3 -Schichten. Die Präparation der Proben erfolgte in zwei Abscheidungen mit 0 % und 10 % Sauerstoff im Prozessgas.

Orientierung	I_p [eV]	
	0 % O_2	10 % O_2
[111]	7,0	7,3
[100]	7,3	7,7

Deutliche Variationen zwischen den Schichten zeigen die Bindungsenergien der Sekundärelektronenkanten. Die hieraus bestimmten Ionisationspotentiale sind in Tabelle 7.2 aufgeführt. Unter reduzierenden Bedingungen (0 % O_2) wird für die [111]-orientierte Schicht mit 7,0 eV der niedrigste Wert gemessen, der unter oxidierenden Bedingungen (10 % O_2) um 0,3 eV ansteigt. Für die [100]-orientierte Probe erfolgt ein Anstieg von 7,3 eV auf 7,7 eV. Eine Zunahme des Ionisationspotentials mit steigendem chemischem Potential des Sauerstoffs während der Präparation ist, in Folge sauerstoffreicherer Oberflächen (Änderung der Terminierung), grundsätzlich zu erwarten. Wie zuvor beschrieben, ist allerdings für die (111)-Oberfläche fast über den gesamten Stabilitätsbereich, nicht mit Änderungen der Oberflächenstöchiometrie zu rechnen (Abbildung 7.2). Eine Erhöhung des Ionisationspotentials der (100)-Oberfläche um nur 0,4 eV steht außerdem in Widerspruch zu den mittels DFT berechneten Werten (Tabelle 7.1). Ein Wechsel der Terminierung sollte demnach mindestens eine Erhöhung von $\Delta I_p = 0,8$ eV mit sich bringen.

Aufgrund der Abhängigkeit der Oberflächenstabilitäten vom chemischen Potential des Sauerstoffs, muss auch die Möglichkeit der Facettierung der Oberfläche unter thermodynamisch ungünstigen Abscheidebedingungen in Betracht gezogen werden. Voraussetzung für einen eindeutigen Vergleich der experimentellen Bedingungen mit den berechneten Stabilitätsbereichen (Abbildung 7.2), ist die Kenntnis des chemischen Potentials des Sauerstoffs während der Abscheidung. Leider kann jedoch anhand von Substrattemperatur und Sauerstoffpartialdruck μ_{O} nicht berechnet werden, da das Wachstum der Schichten, im Fall der Kathodenzerstäubung, nicht im Gleichgewicht stattfindet. Wie bereits in Abschnitt 4.1 näher beschrieben, liegen im Plasma u. a. eine Vielzahl hoch reaktiver Sauerstoffspezies vor. Zudem werden Sauerstoffionen im Potential der Gasentladung beschleunigt und in die wachsende Schicht implantiert [138]. Dieser Effekt wurde bereits bei der Abscheidung von Al_2O_3 mittels reaktiver Kathodenzerstäubung auf ITO beobachtet (siehe Kapitel 10.1). Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt im Prozessgas nimmt auch die Bombardierung der aufwachsenden Schicht mit energetischen Sauerstoffteilchen zu. Aufgrund der Vielzahl struktureller Zwischengitterplätze (sog. struktureller Leerstellen) im In_2O_3 kann zudem die Konzentration an interstitiellem Sauerstoff sehr hoch sein [37, 90]. Vor dem Hintergrund dieser Betrachtungen scheint das Aufwachsen der Schichten unter stark oxidierenden Bedingungen, auch außerhalb des Stabilitätsbereichs ($\mu_{\text{O}} > 0$ eV), möglich.

Ausgehend von den Oberflächenenergien in Abbildung 7.2 sind grundsätzlich drei Szenarien denkbar:

- A \leftrightarrow B** Der Übergang zwischen den beiden Abscheidungen erfolgt zwischen den Bereichen A und B. Metallische {100}-Oberflächen wären demnach bei Abscheidung mit reinem Argon stabil, während stöchiometrische {111}-Oberflächen mit der Zugabe von 10 % O_2 stabilisiert würden. Der experimentell bestimmte Wert des Ionisationspo-

Orientierung	reduzierende Bedingungen	oxidierende Bedingungen
[111]	$I_p = 7.0\text{eV}$ 	$I_p = 7.3\text{eV}$
[100]	$I_p = 7.3\text{eV}$ 	$I_p = 7.7\text{eV}$

Abbildung 7.5: Zusammenfassende Darstellung der Oberflächenorientierungen/-Morphologie und der resultierenden Ionisationspotentiale für die epitaktischen [111]- und [100]-orientierten In_2O_3 -Schichten (nach [30], mit freundlicher Genehmigung von IOP Publishing).

tentials beträgt für diese beiden Oberflächen 7,3 eV. Die theoretischen Rechnungen sagen jedoch einen Unterschied von 0,3 eV voraus (siehe Tabelle 7.1). Außerdem müssten extrem reduzierende Bedingungen, nahe der Stabilitätsgrenze, während der Abscheidung mit reinem Argon herrschen, um metallische {100}-Oberflächen zu stabilisieren. Dagegen spricht jedoch, dass Argon stets mit einigen ppm Sauerstoff verunreinigt ist (dies entspricht unter Gleichgewichtsbedingungen $\mu_{\text{O}} > -1,4\text{ eV}$ bei 400 °C und 5 Pa Gesamtdruck). Darüberhinaus wurde für die Abscheidung ein keramisches Target verwendet, so dass nicht beliebig indiumreiche Filme hergestellt werden können.

- A ↔ C** Ein Übergang zwischen den Bereichen A und C ist aufgrund der letzt genannten Argumente ebenso unwahrscheinlich. Ferner wären unter beiden Depositionsbedingungen {100}-Oberflächen stabil (metallisch und peroxidterminiert), was bereits ausgeschlossen wurde.
- B ↔ C** Experimentelle Messungen und theoretische Voraussagen zeigen hingegen sehr gute Übereinstimmung unter der Annahme, dass die Abscheidung mit 0 % O_2 im Bereich B stattfindet (Stabilisierung von stöchiometrischen {111}-Oberflächen) und mit 10 % O_2 {100}-Oberflächen im Bereich C stabilisiert werden können. Für die reduzierte [111]-orientierte Probe wurde ein I_p von 7,0 eV gemessen. Der berechnete Wert liegt nur 0,1 eV höher. Exakte Übereinstimmung zeigt sich mit $I_p = 7,7\text{ eV}$ zwischen der oxidierten [100]-orientierten Probe und dem theoretischen Wert für die Peroxid terminierte (100)-Oberfläche. Somit stimmen nicht nur die relativen Änderungen sehr gut überein, sondern auch die absoluten Werte. Letzteres bedarf jedoch wegen der erwarteten Unterschätzung der berechneten Ionisationspotentiale weiterer Prüfung. Die mit 0 % O_2 auf [100]-orientiertem YSZ und die mit 10 % O_2 auf [111]-orientiertem YSZ abgeschiedenen Schichten sollten aufgrund der Prozessbedingungen keine stabilen Oberflächen ausbilden und folglich zu Facettierung neigen. Somit lassen sich auch die mittleren I_p von 7,3 eV, die an diesen Schichten gemessen wurden erklären. Die Gesamtsituation ist in Abbildung 7.5 zusammengefasst.

Die präsentierten experimentellen Ergebnisse lassen sich schlüssig nur mit dem Übergang von Bereich B nach C erklären. Wie bereits dargelegt, ist die Stabilisierung der (100) In_2O_3 -Oberfläche unter oxidierenden Abscheidebedingungen (mit $\mu_O > 0$ eV) wahrscheinlich eine Besonderheit der verwendeten Depositionsmethode. Es ist somit zu erwarten, dass die Erreichbarkeit der Stabilitätsbereiche von der Herstellungsmethode abhängt. Tatsächlich wurde für epitaktische [100]-orientierte In_2O_3 -Schichten, die mittels Sauerstoff-Plasma unterstützter Molekularstrahl-Epitaxie (PA-MBE) abgeschieden wurden, eine Ausbildung von {111}-Facetten bei niedrigen Substrattemperaturen und unter sauerstoffreichen Bedingungen beobachtet [229, 232]. Bei hohen Temperaturen und unter indiumreichen Abscheidebedingungen, also vergleichbar kleinen μ_O , konnten hingegen sehr glatte Schichten ohne Facetten präpariert werden. Diese Beobachtungen sprechen dafür, dass sich der mit PA-MBE zugängliche Bereich von μ_O um den Übergang $A \leftrightarrow B$ herum befindet. Auch Bourlange *et al.* [230, 234] haben das Wachstum von In_2O_3 auf [100]-orientiertem YSZ mittels PA-MBE untersucht. Unter den sauerstoffreichen Depositionsbedingungen wurde das Wachstum von Pyramidenstümpfen mit {111}-Seitenflächen beobachtet, was ebenfalls auf ein Wachstum im Bereich B schließen lässt.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass strukturelle Untersuchungen der Oberflächen Aufschluss über eventuelle Facettierungen geben können. Untersuchungen mittels LEED, AFM und REM gestalteten sich jedoch aufgrund unterschiedlicher Gegebenheiten als wenig aufschlussreich [216]. Aus diesem Grund wurden von Hohmann Querschnitte der Proben präpariert und in Kooperation mit Zhang, Egdell und Lazarov [235, 236] TEM-Messungen durchgeführt. In Übereinstimmung mit der hier dargelegten Interpretation deuten vorläufige Ergebnisse tatsächlich auf eine verstärkte Facettierung der Proben mittleren Ionisationspotentials hin.

7.1.3. Oberflächenpotentiale polykristalliner Proben

Abbildung 7.6 fasst die mit PES bestimmten Oberflächenpotentiale einer Reihe polykristalliner In_2O_3 und ITO-Proben zusammen, die im Laufe der Zeit im Fachgebiet Oberflächenforschung untersucht wurden [4, 31]. Aufgetragen ist die Austrittsarbeit gegen die Bindungsenergie des Valenzbandmaximums für unterschiedlich präparierte Dünnschichten und keramische Volumenproben. Der Großteil der dünnen Schichten wurde durch Kathodenzerstäubung keramischer Targets hergestellt. In_2O_3 -Filme wurden darüber hinaus auch durch reaktives Verdampfen abgeschieden. Neben dem Sauerstoffpartialdruck wurde außerdem die Substrattemperatur zwischen den verschiedenen Abscheidungen in einem Bereich von 25–400 °C variiert. Der Großteil der Messungen erfolgte *in situ* an dünnen Schichten (dreieckige Symbole). Die Messung nachträglich behandelter Proben (Kreise) und keramischer Pellets (Vierecke) erforderten allerdings den Bruch des Vakuums.

Die Lage des Fermi-Niveaus variiert in einem Bereich von 2,1–3,2 eV für die undotierten und 2,1–3,5 eV für die Sn-dotierten Proben in Abhängigkeit der Depositionsbedingun-

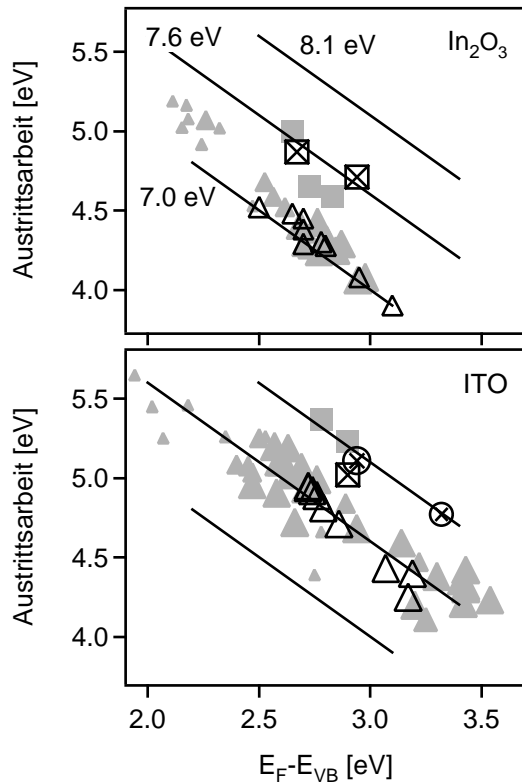


Abbildung 7.6: Austrittsarbeit gegen Fermi-Niveau-Position polykristalliner In_2O_3 - und ITO-Proben (nach [31]). Die Messungen erfolgten mittels PES an keramischen Volumenproben und dünnen Filmen, die mit variierendem Sauerstoffpartialdruck und unterschiedlicher Substrattemperatur (Symbolgröße) hergestellt wurden. Geraden kennzeichnen die Verläufe konstanter Ionisationspotentiale. Die Symbole erklären sich wie folgt: \triangle : reaktiv Verdampfte In_2O_3 bzw. kathodenzerstäubte 2 % dotierte ITO-Schichten; \blacktriangle : kathodenzerstäubte In_2O_3 bzw. kathodenzerstäubte 10 % dotierte ITO-Schichten; \otimes : ozonisierte dünne Schichten; \boxtimes : an Luft geheizte dünne Schichten; \blacksquare : an Luft gesinterte keramische Volumenproben.

gen. Mit steigendem Sauerstoffanteil im Prozessgas sinkt das Fermi-Niveau, wobei sehr kleine Bindungsenergien nur für geringe Substrattemperaturen beobachtet wurden. Für die ITO-Proben kann diese Abhängigkeit mit einer Zunahme der Konzentration an interstitiellem Sauerstoff und die dadurch bedingte Kompensation der Sn-Dotierung erklärt werden [23, 37, 84, 90]. Im Fall von In_2O_3 liegt die Vermutung nahe, dass die Abnahme von Sauerstoffleerstellen ursächlich ist. Deren Rolle für die Dotierung von In_2O_3 ist jedoch Gegenstand von Kontroversen (siehe Kapitel 2.1.3). Wie im folgenden Kapitel anhand von Leitfähigkeits-Relaxations-Messungen deutlich wird, können unter Gleichgewichtsbedingungen derart große Variationen der Ladungsträgerkonzentration, wie sie den Änderungen von E_F entsprechen, nicht beobachtet werden. Das Wachstum der kathodenzerstäubten Schichten erfolgt demnach nicht im Gleichgewicht. Die offensichtlich sehr hohen Sauerstoffgehalte lassen sich allerdings mit der bereits erwähnten Implantation von Sauerstoffionen während des Abscheideprozesses erklären. Bei niedrigen Substrattemperaturen ist zudem die Diffusion von Sauerstoff deutlich geringer, so dass ein Austausch mit der Gasphase kinetisch gehemmt ist.

Die Austrittsarbeit der dünnen Schichten schwankt etwa zwischen 4,0 und 5,6 eV in Abhängigkeit der Dotierung. Änderungen des Oberflächendipols werden hingegen unter den Depositionsbedingungen kaum beobachtet, was durch Geraden konstanten Ionisationspotentials in Abbildung 7.6 verdeutlicht ist. Variationen der Austrittsarbeit sind demnach weitgehend auf Verschiebungen des Fermi-Niveaus zurückzuführen. Allein für die

In_2O_3 -Schichten ist ein leichter Anstieg des I_p , unter stärker oxidierenden Abscheidebedingungen zu verzeichnen. Polykristalline In_2O_3 -Filme weisen somit ein I_p von etwa 7,1 eV auf, ITO-Schichten hingegen ein etwas größeres I_p von 7,6 eV.

Wie bereits in Zusammenhang mit epitaktischen In_2O_3 -Proben diskutiert wurde, sind $\{111\}$ -Oberflächen durch Kathodenzerstäubung unter reduzierenden Bedingungen herstellbar, während $\{100\}$ -Oberflächen mit zunehmendem Sauerstofffluss stabilisiert werden. Übereinstimmend zeigen die an den polykristallinen In_2O_3 -Filmen gemessenen Ionisationspotentiale vor allem unter reduzierenden Bedingungen (d. h. hohem E_F) eine sehr gute Übereinstimmung mit dem gemessenen und berechneten Ionisationspotential für die (111) -Oberfläche. Es scheint daher plausibel, dass die polykristallinen Schichten überwiegend $\{111\}$ -Oberflächen ausbilden. Der leichte Anstieg des I_p mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck könnte folglich auf eine verstärkte $\langle 100 \rangle$ -Orientierung der Oberflächen hindeuten. Alternativ ist auch eine Peroxidbildung an Kanten von $\langle 111 \rangle$ -orientierten Domänen denkbar, um die Zunahme zu erklären, da diese (211) -Charakter aufweisen [237].

Ein weiteres Argument für eine überwiegende $\langle 111 \rangle$ -Orientierung der In_2O_3 -Oberflächen stellt die gute Übereinstimmung der Ionisationspotentiale zwischen den mit reaktivem Verdampfen hergestellten Proben und den kathodenzerstäubten Schichten dar. Das Wachstum erfolgt im erst genannten Fall dichter am thermodynamischen Gleichgewicht. Depositionsbedingungen außerhalb des Stabilitätsbereichs (Bereich C in Abbildung 7.2 (a)) sind mit dieser Methode deshalb nicht realisierbar. Unter sauerstoffreichen Bedingungen ist daher bei den reaktiv verdampften Schichten von einem Wachstum im Bereich B und der Ausbildung stöchiometrischer $\{111\}$ -Oberflächen auszugehen.

Für die polykristallinen ITO-Schichten sind die experimentellen Befunde schwieriger zu interpretieren. Der Mittelwert des Ionisationspotentials von etwa 7,6 eV steht auf den ersten Blick in sehr guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert für die peroxidterminierte (100) -Oberfläche und dem an epitaktischen $[100]$ -orientierten Proben gemessenen Wert von $I_p = 7,7$ eV. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass Dimere durch Sn an der Oberfläche destabilisiert werden und peroxidterminierte Oberflächen für die untersuchten ITO-Schichten demnach nicht zu erwarten sind (siehe Abschnitt 7.1.1). Aufgrund der energetischen Stabilisierung neuer sauerstoffterminierter Oberflächen im Übergangsbereich $B \leftrightarrow C$ (siehe Abbildung 7.2 (b)) scheint es dennoch schlüssig, von einer vorwiegenden Oberflächenorientierung in $\langle 100 \rangle$ -Richtung der polykristallinen ITO-Schichten auszugehen. Zudem können Ionisationspotentiale deutlich größer als $\sim 7,0$ eV nur durch $\langle 100 \rangle$ -orientierte Oberflächen erklärt werden [23].

Durch stark oxidative Nachbehandlungen, wie Ozonisierung oder Heizen an Luft, kann das Ionisationspotential sowohl für die polykristallinen In_2O_3 - als auch für die ITO-Schichten um bis zu $\sim 0,5$ eV erhöht werden (siehe auch [29]). Ebenso weisen die an Luft gesinterten keramischen Volumenproben einen größeren Dipol als die unbehandelten

dünnen Schichten auf. Wird von einer $\langle 100 \rangle$ -Orientierung der ITO-Oberflächen ausgegangen, so entsprechen die Beobachtungen der theoretischen Erwartung einer sich ändernden Oberflächenstöchiometrie für diese Orientierung (Übergang zu sauerstoffreicheren Terminierungen). Für die $\langle 111 \rangle$ -Orientierung werden Änderungen der Stöchiometrie allerdings nicht vorausgesagt, so dass im Fall des In₂O₃ $\langle 100 \rangle$ -orientierte Oberflächenanteile oder die erwähnte Peroxidbildung an Kanten von $\langle 111 \rangle$ -orientierten Domänen als mögliche Ursachen für die Zunahme des Oberflächendipols gesehen werden können. Auch eine $\{100\}$ -Facettierung im Subnanometerbereich kann nicht ausgeschlossen werden.

Grundsätzlich kann die Textur polykristalliner Schichten einen Hinweis auf die unter den Präparationsbedingungen thermodynamisch stabile Oberflächenorientierung geben, was am Beispiel kathodenzerstäubter SnO₂-Schichten von Körber *et al.* gezeigt wurde [121]. Von Kühne und Gassmann [238] kürzlich durchgeführte Messungen der Texturen und Ionisationspotentiale kathodenzerstäubter ITO-Schichten, die auf ungeheizten Substraten abgeschieden wurden, scheinen einen solchen Zusammenhang ebenfalls zu bestätigen. So konnte eine stetige Erhöhung von I_p in den Grenzen von 7,0–7,7 eV mit einem kontinuierlichen Übergang von einer $\langle 111 \rangle$ - zu einer $\langle 100 \rangle$ -Textur korreliert werden. Sofern die Vorzugsorientierung der Schichten die Oberflächenorientierung widerspiegelt, also keine Facettierung vorliegt, bestätigt diese Beobachtung die bisherigen Annahmen bezüglich der Orientierungsabhängigkeit der Oberflächenpotentiale. Da für die in Abbildung 7.6 gezeigten Schichten keine strukturellen Daten vorliegen, sollen jedoch vorläufig keine weiteren Schlüsse im Hinblick auf einen Zusammenhang zwischen Schicht- und Oberflächenorientierung für polykristalline ITO-Schichten, die bei höheren Temperaturen abgeschieden wurden und In₂O₃-Filme gezogen werden.

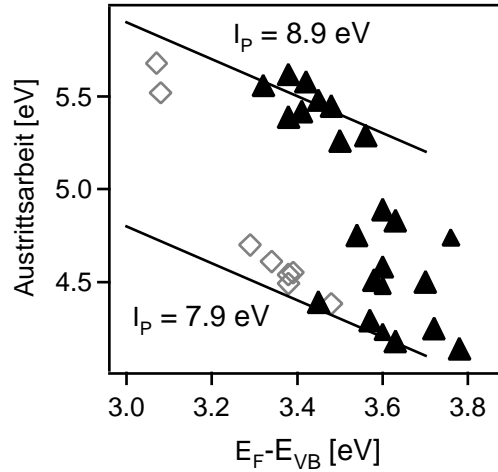
Abschließend sei noch darauf hingewiesen, dass eine Hydroxylierung der Oberflächen drastische Änderungen der Oberflächenenergien für die (100)-Oberfläche zur Folge hat [23, 218]. Aufgrund der Präparation der dünnen Schichten im UHV, wird der Einfluss von Wasserstoff und Wasser jedoch für gering erachtet.

7.2. SnO₂-Oberflächen

7.2.1. Ausgangssituation

Die Oberflächenpotentiale dotierter und undotierter polykristalliner SnO₂-Proben wurden von Körber *et al.* mittels PES eingehend untersucht [4, 31, 35, 121, 185]. Abbildung 7.7 zeigt, wie zuvor für In₂O₃ und ITO, die Austrittsarbeit von *in situ* charakterisierten dünnen Schichten in Abhängigkeit der Lage des Fermi-niveaus. Die SnO₂-Filme wurden bei 400 °C durch Kathodenzerstäubung keramischer Targets mit unterschiedlichem Sauerstofffluss hergestellt.

Abbildung 7.7: Austrittsarbeit gegen Fermi-Niveau-Position kathodenzerstäubter polykristalliner SnO_2 -Dünnschichten bestimmt mittels PES (nach [31]). Offene Symbole repräsentieren undotierte, ausgefüllte Dreiecke Sb-dotierte Filme, die mit unterschiedlichem Sauerstofffluss präpariert wurden. Die beiden Geraden konstanten Ionisationspotentials skizzieren die unter reduzierenden und oxidierenden Bedingungen beobachteten Extremalwerte von $I_p = 7,9 \text{ eV}$ und $8,9 \text{ eV}$.



In Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts im Prozessgas kann die Lage des Fermi-Niveaus für undotierte Schichten in einem Bereich von 3,1–3,5 eV variiert werden. Für Antimon dotierte Proben liegt das Fermi-Niveau hingegen zwischen 3,3–3,8 eV. Im Vergleich zu In_2O_3 - und ITO-Schichten sind die Verschiebungen deutlich geringer. Mit steigendem Sauerstoffgehalt während der Abscheidung werden immer kleinere Abstände von Fermi-Niveau zu Valenzbandmaximum beobachtet. Im Fall undotierter Proben spiegelt die Lage des Fermi-Niveaus an der Oberfläche direkt die Ladungsträgerkonzentration im Volumen wider (Flachband) [35, 185]. Die Abnahme an freien Elektronen ist dabei auf eine sinkende Sauerstoffleerstellen-Konzentration zurückzuführen. Die Ladungsträgerkonzentration in Sb-dotierten Schichten wird hingegen durch die Anzahl elektrisch aktiver Sb-Dotanden und nicht durch Sauerstoffleerstellen bestimmt. Im Gegensatz zu ITO (siehe Kapitel 2.1.3) sind jedoch für $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ keine die Sb-Dotierung kompensierenden Defekte bekannt [23, 239]. In Übereinstimmung hiermit konnte durch den Vergleich mit Leitfähigkeitsmessungen gezeigt werden, dass die Verschiebung des Fermi-Niveaus im Fall der $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Schichten ein reiner Oberflächeneffekt ist [35, 185]. Unter oxidierenden Bedingungen bildet sich eine Verarmungsrandschicht aus (Bandverbiegung), die mit der Besetzung von an der Oberfläche entstehenden Akzeptorzuständen erklärt wurde.

Die Austrittsarbeit aller untersuchten Proben nimmt mit dem Sauerstoffgehalt im Prozessgas deutlich zu. Für undotierte Schichten steigt die Austrittsarbeit von 4,4 auf 5,7 eV, für Sb-dotierte Schichten von 4,1 auf 5,6 eV. Im Gegensatz zu dem im vorherigen Abschnitt diskutierten Verhalten für In_2O_3 und ITO, sind die Änderungen der Austrittsarbeit nicht ausschließlich mit der Verschiebung des Fermi-Niveaus zu erklären. Wie die beiden Geraden konstanten Ionisationspotentials verdeutlichen, geht die Erhöhung der Austrittsarbeit mit einer Steigerung von I_p einher. Für Proben, die unter reduzierenden Bedingungen (ohne Sauerstoffgas) abgeschieden wurden, ergibt sich ein Ionisationspotential von $\sim 7,9 \text{ eV}$. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt findet eine kontinuierliche Steigerung bis zu einem Wert von $\sim 8,9 \text{ eV}$ statt. Mit steigendem chemischem Potential des Sauerstoffs während der Abscheidung, ist demnach eine Zunahme des Oberflächendipols

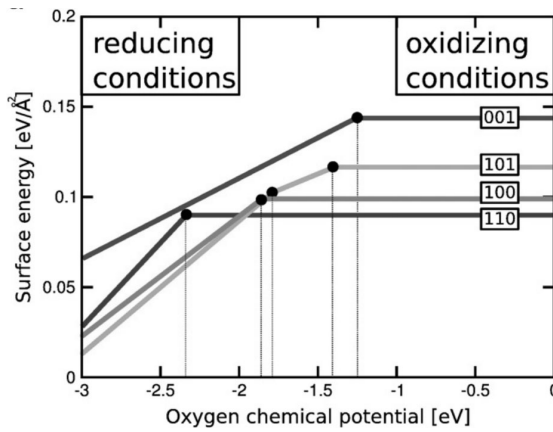


Abbildung 7.8: Berechnete Oberflächenenergien für die stöchiometrischen (waagerechte Linien) und reduzierten (001)-, (101)-, (100)- und (110)-Oberflächen von SnO_2 in Abhängigkeit des chemischen Potentials des Sauerstoffs (Reprinted from [241], with permission from Elsevier.). Nach [23, 241] erfolgt der Übergang für die (110)-Oberfläche früher (~ -2 eV) und über mehrere rekonstruierte Oberflächen.

zu beobachten.

Änderung des Oberflächendipols können grundsätzlich, wie im Fall von ZnO [212–214] und GaAs [215], durch verschiedene Oberflächenorientierungen hervorgerufen werden oder durch unterschiedliche Terminierungen einer Oberfläche. Tatsächlich wurde in Übereinstimmung mit DFT-Rechnungen [240] ein Wechsel der Textur von $\langle 101 \rangle$ nach $\langle 110 \rangle$ für die in Abbildung 7.7 gezeigten Schichten beobachtet [35, 121].

Untersuchungen mittels PES, LEED und LEIS an Oberflächen von SnO_2 -Einkristallen in Kombination mit DFT-Rechnungen haben zudem gezeigt, dass die Terminierungen der natürlichen Wachstumsflächen ($\{110\}$, $\{100\}$ und $\{101\}$) in Abhängigkeit des chemischen Sauerstoffpotentials geändert werden können [22, 240]. Abbildung 7.8 zeigt die Oberflächenenergie von vier SnO_2 -Oberflächen in Abhängigkeit des chemischen Potentials des Sauerstoffs [241]. Stöchiometrische, sauerstoffterminierte Oberflächen liegen unter oxidierenden Bedingungen (große μ_{O}) vor. Wie im Volumen, weisen sämtliche Zinnatome dieser Oberflächen den Oxidationszustand +IV auf. Mit sinkendem μ_{O} erfolgt für alle Orientierungen ein Übergang zu reduzierten Oberflächen mit SnO -Stöchiometrie und Zinn in der Oxidationsstufe +II. Dieses Verhalten spiegelt die doppelte Valenz des Zinns mit den Oxidationsstufen Sn^{2+} und Sn^{4+} wider. Für die [101]-Orientierung erfolgt der Wechsel nicht direkt, sondern über eine teilreduzierte 2×1 -Oberfläche mit einem kleinen Stabilitätsbereich. Im Fall der [110]-Orientierung wurde von Ágoston *et al.* [23, 241] kürzlich gezeigt, dass der Übergang, in Erweiterung der Darstellung in Abbildung 7.8, in einem weiten Stabilitätsbereich graduell über mehrere rekonstruierte Oberflächen erfolgt. Die vollständig reduzierte Oberfläche tritt für diese Orientierung nur unter sehr reduzierenden Bedingungen nahe der Stabilitätsgrenze von SnO_2 auf.

Abbildung 7.9 zeigt jeweils die reduzierte und oxidierte (101)- und (110)-Oberfläche [240]. Ausgehend von der oxidierten (101)-Oberfläche erhält man durch einfaches Entfernen der obersten Sauerstoffreihen, des sog. Brückensauerstoffs, die reduzierte Oberfläche. Gleiches gilt für die (100)-Oberfläche (nicht gezeigt). Um die reduzierte (110)-Oberfläche zu erhalten müssen neben dem Brückensauerstoff weitere Sauerstoffatome in der darunter

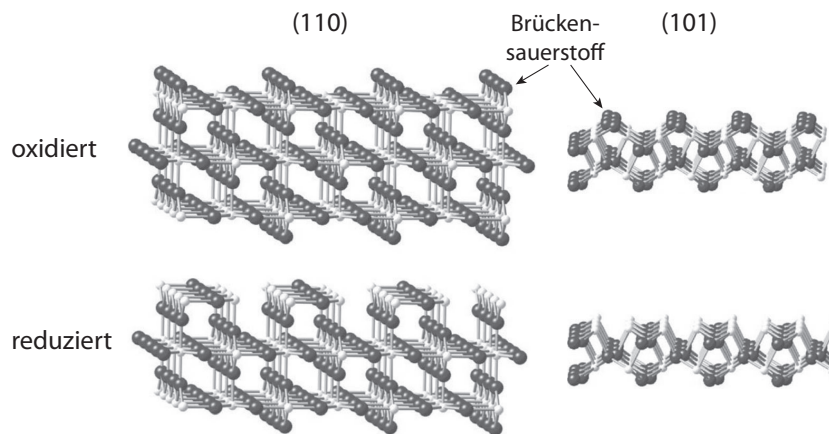


Abbildung 7.9.: Kugel-Modell der oxidierten (stöchiometrischen) und vollständig reduzierten (110)- und (101)-Oberflächen (Adapted with permission from [240]. Copyright 2005 by the American Physical Society).

liegenden Ebene entfernt werden.

Mit dem Wechsel der Terminierung der (110)- und (101)-Oberfläche wird auch eine deutliche Änderung der Austrittsarbeit um 0,5–1 eV von verschiedenen Autoren beschrieben [240, 242–244]. Große Werte werden dabei für die oxidierten, stöchiometrischen Oberflächen gemessen. Absolute Werte für das Ionisationspotential verschiedener SnO_2 -Oberflächen sind in der Literatur jedoch nicht vorhanden, so dass ein Einfluss der Orientierung auf das Ionisationspotential polykristalliner Schichten nicht ausgeschlossen werden konnte [4, 31, 35]. Zur Klärung dieser Frage wurden im Fachgebiet Oberflächenforschung epitaktische SnO_2 -Schichten präpariert und *in situ* mit PES im Rahmen einer Diplomarbeit untersucht [245]. Für alle hergestellten Orientierungen ([110], [001], [100] und [101]) konnte gezeigt werden, dass durch Heizen der reduzierten Proben in sauerstoffhaltiger Atmosphäre (0,5 Pa Sauerstoff, 400 °C) das Ionisationspotential je nach Orientierung um 0,5–1 eV erhöht werden kann. Die anfänglich reduzierten Oberflächen zeigten Ionisationspotentiale zwischen 7,8 und 8,1 eV. Einzig für die (101)-Oberfläche wurde ein niedrigerer Wert von 7,5 eV bestimmt.

Der Wechsel der Oberflächenorientierung polykristalliner Schichten von $\langle 101 \rangle$ nach $\langle 110 \rangle$ mit steigendem Sauerstofffluss bringt demnach einen Anstieg des Ionisationspotentials mit sich, trägt aber nur anteilig zu der deutlich größeren Änderung des Oberflächendipols bei. Den wesentlichen Beitrag zur Erhöhung des Ionisationspotentials stellt der Übergang von einer reduzierten zu einer oxidierten Oberfläche dar, wie von Körber *et al.* vorgeschlagen [4, 31, 35, 121, 185]. Die Untersuchungen an Einkristallen und epitaktischen Schichten zeigen zudem, dass die Terminierung aller auftretenden SnO_2 -Oberflächen durch nachträgliche Behandlungen leicht geändert werden kann und eine große Änderung des Oberflächendipols mit sich bringt [22, 240, 245].

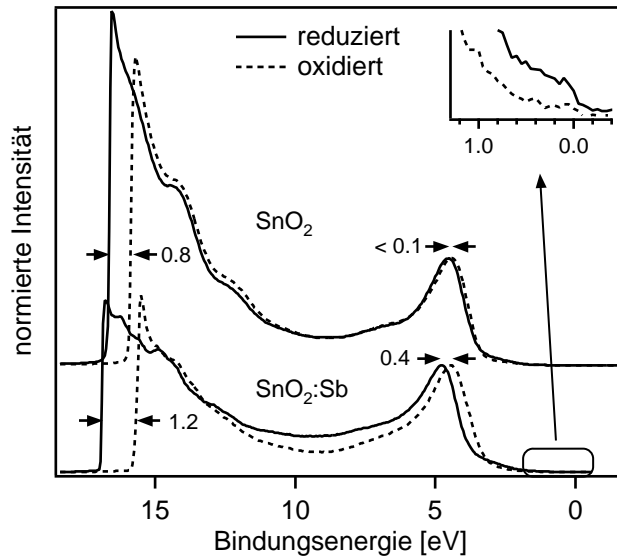


Abbildung 7.10: UP-Spektren undotierter und Sb-dotierter SnO_2 -Schichten (nach [5], mit freundlicher Genehmigung von John Wiley & Sons). Die Anregung erfolgte mit He I-Strahlung ($h\nu = 21,2$ eV). Durchgezogene Linien entsprechen Spektren reduzierter Schichten [245], gestrichelte Linien stellen Spektren dar, die nach Oxidation der Proben aufgenommen wurden (weitere Details finden sich im Text).

7.2.2. Sauerstoffadsorption

Der Sauerstoffaustausch an SnO_2 -Oberflächen bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken wurde in Zusammenarbeit mit Körber untersucht [246]. Es konnte gezeigt werden, dass nur für ausreichend niedrige Sauerstoffdrücke ein Austausch möglich ist. Sobald die Oberfläche vollständig oxidiert ist, kommt der Austausch zum Erliegen. Körber konnte jedoch zeigen [35], dass im Gegensatz zu undotiertem SnO_2 die Oberfläche Sb-dotierter dünner Schichten selbst bei hohen Partialdrücken einen Sauerstoffaustausch zulässt. Er verweist in diesem Zusammenhang auf einen möglichen Einfluss des Fermi-niveaus auf das Austauschverhalten. Um diesen Aspekt näher zu beleuchten, soll im Folgenden die Entwicklung der Oberflächenpotentiale dotierter und undotierter SnO_2 -Schichten in Abhängigkeit verschiedener Heizschritte betrachtet werden.

Rachut [245] konnte durch UPS-Messungen an undotierten SnO_2 -Schichten zeigen, dass das Heizen reduzierter Filme für 8 h bei 400 °C und einem Sauerstoffdruck von 0,5 Pa zu einer Änderung der Oberflächenterminierung führt. In Abbildung 7.10 sind die Spektren vor und nach dem Heizen dargestellt. Die Probe zeigt zunächst eine reduzierte Oberfläche entsprechend einem Ionisationspotential von 8,0 eV (vgl. Abbildung 7.7). Die Oxidation der Oberfläche nach Heizen kann an der deutlichen Verschiebung der Sekundärelektronenkante um 0,8 eV abgelesen werden. Die Bindungsenergie des Valenzbandmaximums bleibt hingegen nahezu konstant.

Ein ähnliches Experiment wurde im Rahmen dieser Arbeit mit einer 3 % Sb-dotierten SnO_2 -Schicht durchgeführt. Die Probe wurde zunächst im Vakuum und anschließend bei 0,5 Pa Sauerstoffdruck bei 400 °C für 16 h bzw. 21 h geheizt. Nach jedem Heizschritt erfolgte eine Messung der Oberflächenpotentiale und der Ladungsträgerkonzentration (Hall-Effekt). Die UP-Spektren sind ebenfalls in Abbildung 7.10 dargestellt. Gegenüber der

Tabelle 7.3.: Lage des Fermineaus an der Oberfläche sowie Ladungsträgerkonzentration im Volumen der $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Schicht nach Heizen im Vakuum (reduziert) und in Sauerstoff (oxidiert).

	E_F [eV]	n_{Hall} [cm^{-3}]
reduziert	3,66	$2,66 \cdot 10^{20}$
oxidiert	3,24	$2,57 \cdot 10^{20}$

undotierten Probe liegt im reduzierten Zustand das Fermineau der dotierten Schicht an der Oberfläche höher. Dies zeigt sich neben der größeren Bindungsenergie des Valenzbandmaximums auch im Auftreten einer Emission an der Fermikante. Wie für die undotierte Schicht weist der Sb-dotierte Film mit einem Ionisationspotential von 8,0 eV zunächst eine reduzierte Oberfläche auf. Die Oxidation resultiert in einer Verschiebung des Valenzbandmaximums und der Sekundärelektronenkante um 0,4 eV bzw. 1,2 eV zu geringeren Bindungsenergien. Hieraus ergibt sich ebenfalls eine Zunahme des Ionisationspotentials um 0,8 eV, in welcher sich der Wechsel der Oberflächenterminierung widerspiegelt. Die starke Verschiebung des Fermineaus an der Oberfläche geht hingegen nicht mit einer entsprechenden Abnahme der Ladungsträgerkonzentration im Volumen einher. Letztere ändert sich nur geringfügig (vgl. Tabelle 7.3). Würde die Verschiebung des Fermineaus an der Oberfläche der im Volumen entsprechen, so wäre hingegen mit einer Abnahme der Ladungsträgerkonzentration um mehrere Größenordnungen zu rechnen. Somit bildet sich während der Oxidation der Oberfläche eine Verarmungsrandschicht aus.

Anhand des Vergleichs beider Heizexperimente wird geschlossen, dass die Bildung von Akzeptorzuständen an der Oberfläche durch Oxidation von der Lage des Fermineaus abhängig ist. Dies steht in Übereinstimmung mit Untersuchungen kathodenzerstäubter SnO_2 - und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Filme [35, 185], die mit unterschiedlichem Sauerstoffanteil im Prozessgas hergestellt wurden. Offensichtlich wird das Auftreten einer negativen Oberflächenladung nur für hohe Lagen des Fermineaus (dotierte Schichten) beobachtet. Es scheint plausibel diese Ladung adsorbierten Sauerstoffspezies (z. B. O_2^-) zuzuschreiben.

Der für eine Chemisorption nötige Ladungstransfer zwischen der SnO_2 -Oberfläche und einem physisorbierten Sauerstoffmolekül ist in Abbildung 7.11 skizziert. Die Darstellung macht deutlich, dass ein Transfer nur für ausreichend kleine Austrittsarbeiten des SnO_2 zu erwarten ist. Mit fallendem Fermineau steigt die Barriere für Elektronen und der Bedeckungsgrad chemisorbierter Sauerstoffspezies nimmt ab. Es ist folglich möglich, dass im Gegensatz zu dotiertem SnO_2 die größere Austrittsarbeit (respektive tiefere Lage des Fermineaus) undotierter Proben eine Chemisorption von Sauerstoff an der Oberfläche behindert. Eine Verarmungsrandschicht ist deshalb für diese Schichten nicht zu beobachten. Gleichzeitig limitiert die Adsorption in diesem Fall den Sauerstoffaustausch. Liegt das Fermineau hingegen ausreichend hoch, wie für dotierte Proben, so ist die Adsorp-

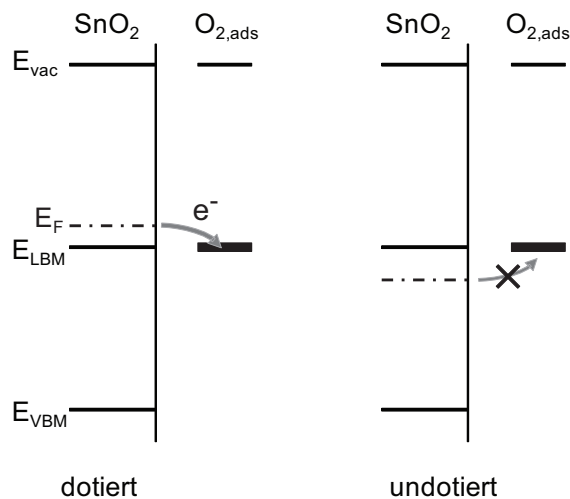


Abbildung 7.11: Schematische Darstellung der Chemisorption an SnO_2 -Oberflächen. Für hohe Lagen des Fermi-niveaus (dotiertes Material) ist ein Ladungstransfer zwischen Substrat und einem physisorbierten Sauerstoffmolekül möglich (links). Bei niedriger Lage des Fermi-niveaus (undotiertes Material) tritt eine Barriere für den Elektronentransfer auf, die die Chemisorption behindert (rechts).

tion nicht mehr limitierend für den Austausch. Die größere Belegung resultiert nun in einer Bandverbiegung an der Oberfläche.

Es sei angemerkt, dass die Adsorption nur ein Teilschritt der gesamten Austauschreaktion ist. Auch Dissoziationsreaktionen und ähnliche für den Einbau von O^{2-} -Ionen in das SnO_2 -Gitter relevante Schritte sind höchst wahrscheinlich ebenso abhängig von der Ladungsträgerkonzentration an der Oberfläche. Die beschriebenen Experimente deuten jedoch darauf hin, dass bereits die Adsorption von Sauerstoff an SnO_2 -Oberflächen in Abhängigkeit des Fermi-niveaus limitierend für den Austausch sein kann. Ein ähnlicher Mechanismus wurde bereits von Gassenbauer *et al.* in Zusammenhang mit Untersuchungen des Sauerstoffaustauschs an ITO-Oberflächen vermutet [27].

7.3. Zusammenfassung

Im Laufe dieses Kapitels wurde der Einfluss von Oberflächenorientierung und -Terminierung auf die Oberflächenpotentiale polykristalliner In_2O_3 - und SnO_2 -Schichten in Abhängigkeit der Präparationsbedingungen und Nachbehandlungen dargestellt. Beide Materialien zeigen große Variationen der Lage des Fermi-Niveaus, wobei die Änderungen für In_2O_3 in einem deutlich größeren Bereich stattfinden. Mit sinkendem Fermi-Niveau wird ebenfalls für beide Materialien ein Anstieg der Austrittsarbeit beobachtet. Wesentliche Unterschiede zeigen sich jedoch im Verlauf des Ionisationspotentials. Dotierte und undotierte In_2O_3 -Schichten weisen unabhängig von den Depositionsbedingungen stets ein Ionisationspotential von 7,6 eV bzw. 7,1 eV auf. Variationen der Austrittsarbeit können somit ausschließlich auf Verschiebungen des Fermi-Niveaus zurückgeführt werden. Allein durch stark oxidative Nachbehandlungen kann der Oberflächendipol um bis zu $\sim 0,5$ eV erhöht werden. Die Zunahme der Austrittsarbeit polykristalliner SnO_2 - und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Schichten ist hingegen im Wesentlichen die Folge eines Anstiegs des Ionisationspotentials um bis zu ~ 1 eV. Mit Werten zwischen 7,9 und 8,9 eV, sowohl für dotierte als auch

undotierte SnO_2 -Schichten, sind die Ionisationspotentiale außerdem deutlich größer als für In_2O_3 und ITO.

Aufgrund der doppelten Valenz des Zinns, wird an SnO_2 -Einkristallen ein Übergang zwischen reduzierten Oberflächen mit SnO -Stöchiometrie und ihrer oxidierten stöchiometrischen Form bei Oxidation beobachtet. Je nach Orientierung wird dieser Wechsel der Terminierung von einer Erhöhung des Ionisationspotentials um 0,5–1 eV begleitet. Der an polykristallinen Schichten gemessene Anstieg des Ionisationspotentials um 1 eV ist demnach zumindest teilweise auf Variationen der Oberflächenstöchiometrie zurückzuführen. Ein Einfluss der Orientierung auf den Oberflächendipol wurde bei Messungen an epitaktischen SnO_2 -Schichten festgestellt, bedarf allerdings weiterer Überprüfung.

Im Gegensatz zu SnO_2 - lagen für In_2O_3 -Oberflächen bis vor kurzem noch keine orientierungsabhängigen Messungen der Oberflächenpotentiale in der Literatur vor. Erstmalig konnten so in Zusammenarbeit mit Hohmann die Ionisationspotentiale epitaktischer In_2O_3 [100]- und [111]-Schichten bestimmt werden [30, 216]. Der Vergleich mit DFT-Rechnungen lässt schließen, dass {111}-Oberflächen ein Ionisationspotential von 7,0 eV und {100}-Oberflächen eines von 7,7 eV aufweisen. Es wird angenommen, dass in Abhängigkeit der Depositionsbedingungen {111}-Oberflächen unter reduzierenden und {100}-Oberflächen unter oxidierenden Bedingungen stabilisiert werden können. Es ist jedoch davon auszugehen, dass es sich hierbei um eine Besonderheit der verwendeten Herstellungsmethode, der Magnetron-Kathodenzerstäubung, handelt.

Ein Vergleich mit den an polykristallinen In_2O_3 - und ITO-Schichten bestimmten Ionisationspotentialen und DFT-Rechnungen legt nahe, dass In_2O_3 vorwiegend {111}-Oberflächen ausbildet, während Sn-dotierte Schichten eine (100)-Orientierung der Oberfläche aufweisen. Dies steht in Übereinstimmung mit DFT-Rechnungen, wonach die stöchiometrische (111)-Oberfläche für undotierte Schichten die thermodynamisch stabilste Oberfläche ist. Ferner werden für diese Orientierung keine Variationen der Stöchiometrie und damit ein konstanter Oberflächendipol erwartet. Mit steigender Dotierung sagen DFT-Rechnungen allerdings eine energetische Absenkung der {100}-Oberflächen voraus, was die gute Übereinstimmung der gemessenen Ionisationspotentiale mit dem Wert von 7,7 eV für die In_2O_3 (100)-Oberfläche erklärt. Die nachträgliche Erhöhung des Oberflächendipols durch stark oxidative Nachbehandlungen entspricht der theoretischen Voraussage einer Vielzahl verschiedener Terminierungen für diese Orientierung. Zu klären bleibt jedoch die Frage, warum nicht bereits mit zunehmend oxidierenden Abscheidebedingungen, eine Steigerung des I_p für die dotierten Schichten zu beobachten ist. Auch die Erhöhung des Oberflächendipols der undotierten Schichten durch nachträgliche Behandlungen bedarf weiterer Untersuchungen.

Im Hinblick auf die Verwendung von SnO_2 und In_2O_3 als transparente Elektroden in organischer Elektronik ist eine große Austrittsarbeit bei gleichzeitig hoher Leitfähigkeit von entscheidender Bedeutung, um die Barriere für die Lochinjektion zu minimieren

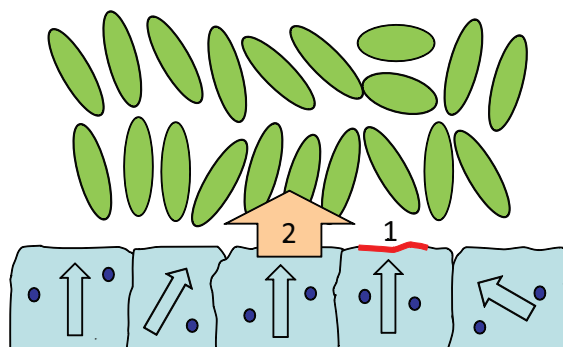


Abbildung 7.12: Schematische Darstellung einer Grenzfläche zwischen einem organischen Halbleiter (Ellipsen) und einer polykristallinen In_2O_3 -Schicht. Aufgrund der unterschiedlichen kristallographischen Ausrichtung (Pfeile) der Körner ist von verschiedenen Oberflächenorientierungen (1) des In_2O_3 auszugehen. Die Herstellungsparameter bestimmen dabei die Orientierungsverteilung. Die starke Orientierungsabhängigkeit des Ionisationspotentials führt zu lateral variierenden Austrittsarbeiten und zu einer inhomogenen Ladungsträgerinjektion (2) in die organische Schicht. (nach [5], mit freundlicher Genehmigung von John Wiley & Sons)

und eine ausreichend hohe Querleitfähigkeit zu erzielen. Anhand der Abbildungen 7.6 und 7.7 können die Grenzen der erreichbaren Austrittsarbeiten bei maximaler Dotierung abgeschätzt werden [4, 31, 247]. Für das höchste an ITO-Schichten gemessene Fermi-Niveau von $\sim 3,5\text{ eV}$ und einem I_p von $8,1\text{ eV}$ ist mit einer Austrittsarbeit von $4,7\text{ eV}$ zu rechnen, während ausreichend leitfähige Fluor-dotierte SnO_2 -Schichten (nicht gezeigt) mit einem Fermi-Niveau von $4,0\text{ eV}$ und einem I_p von $8,9\text{ eV}$ eine Austrittsarbeit von maximal $5,0\text{ eV}$ aufweisen sollten. Aufgrund der höheren Austrittsarbeit stellen SnO_2 -Dünnschichten eine vielversprechende kostengünstige Alternative zu den meist verwendeten ITO-Elektroden dar, sofern es gelingt glatte hoch dotierte SnO_2 -Schichten herzustellen. Für ITO-Elektroden bleibt festzuhalten, dass eine $\langle 100 \rangle$ -Orientierung der Oberfläche, aufgrund des höheren Ionisationspotentials gegenüber der $\langle 111 \rangle$ -Oberfläche zu bevorzugen ist. Außerdem ist nur für die $\langle 100 \rangle$ -Orientierung mit einer Oxidation der Oberfläche und damit einer Steigerung der Austrittsarbeit, durch die routinemäßig durchgeführten Ozon- oder Sauerstoffplasmabehandlungen zu rechnen.

Einen weiteren Nachteil von In_2O_3 stellt die an epitaktischen Schichten gefundene starke Orientierungsabhängigkeit des Ionisationspotentials dar. Selbst für stark texturierte polykristalline Filme liegen stets auch andere Oberflächenorientierungen vor, so dass von einer lateral inhomogenen Ladungsträgerinjektion in organische Halbleiter auszugehen ist. Die Situation ist schematisch in Abbildung 7.12 dargestellt. Ausgehend von den für polykristalline Schichten gezeigten Ionisationspotentialen muss mit Unterschieden der Austrittsarbeit von ITO-Elektroden bis zu 1 eV gerechnet werden.

Im Betrieb von OLEDs und organischen Solarzellen ist es denkbar, dass die inhomogene Barrierenausbildung lokal zu hohen Stromdichten führt und zur Ermüdung der Bauteile beiträgt. Dies könnte u.a. die positiven Auswirkungen organischer [248–252] und anorganischer [252–257] Zwischenschichten auf die Bauteilcharakteristik und Lebensdauer erklären. Für einen Großteil dieser Lochinjektionsschichten aus z. B. PEDOT:PSS¹, MoO_3

¹(Poly(3,4-ethylenedioxythiophen):Polystyrolsulfonat)

oder WO_3 ist von einer amorphen Struktur und damit einer homogenen Austrittsarbeit auszugehen. Variierende Barrierehöhen sind somit nicht mehr vorhanden.

Gestützt wird die Annahme inhomogener Injektionseigenschaften durch Strom-Spannungs-Mikroskopie (C-AFM²) an ITO-Oberflächen [258, 259], die sehr große Unterschiede in der Leitfähigkeit polykristalliner Schichten offenbaren. Inwieweit diese Variationen auf Adsorbate an der Oberfläche zurückzuführen sind, kann jedoch nicht abschließend beurteilt werden. Erste im Fachgebiet Oberflächenforschung durchgeführte C-AFM-Messungen an polykristallinen ITO-Filmen zeigen lokal ebenfalls große Variationen des Spitzenstroms. Allerdings konnte bisher ein Einfluss der Morphologie auf die Messungen, z. B. in Folge eines verbesserten Kontakts zwischen Spitze und Erhebungen auf der Oberfläche, nicht ausgeschlossen werden. Aufschluss über die lateralen Injektionseigenschaften polykristalliner ITO-Elektroden könnte zum einen *in situ* Untersuchung mit weiteren Sondenmethoden, wie der Kelvin-Sonden-Mikroskopie (KPFM³), und zum anderen der Vergleich mit epitaktischen ITO-Elektroden in OLEDs geben.

²engl.: *conductive tip atomic force microscopy*

³engl.: *Kelvin probe force microscopy*

8. Sauerstoffaustausch unbedeckter Oberflächen

Der Sauerstoffaustausch an In_2O_3 und ITO-Oberflächen wurde durch die Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit dünner Schichten untersucht. Ausgangspunkt waren Relaxationsmessungen unter Atmosphärendruck, die 2007 von C. Körber an der Northwestern University, Evanston (USA) in der Arbeitsgruppe von Prof. T. O. Mason durchgeführt wurden [260]. Aufgrund der langen Messdauern konnten nur sehr wenige Proben untersucht werden, so dass es u. a. Ziel dieser Arbeit war weitere Untersuchungen des Sauerstoffaustauschs bei niedrigeren Temperaturen und Drücken durchzuführen. Die im Rahmen der vorliegenden Dissertation abgeschlossenen Experimente stellen die ersten Relaxationsmessungen in Darmstadt dar. Daher wurde auch die nötige Messtechnik konzipiert und installiert, die in Kapitel 6 bereits beschrieben wurde und vor allem eine verbesserte Messung der Kinetik ermöglichen sollte.

In den folgenden beiden Abschnitten werden Relaxationsmessungen an undotierten und Sn-dotierten In_2O_3 -Schichten diskutiert. Zunächst sollen jeweils die Relaxationen unter Atmosphärendruck gezeigt werden, die von Körber an der Northwestern University (USA) gemessen und ausgewertet wurden. Die Daten wurden teilweise bereits in Referenz [35] veröffentlicht. Im Anschluss werden die in dieser Arbeit bei niedrigen Drücken durchgeführten Relaxationen beschrieben. Die Ergebnisse werden abschließend jeweils im Zusammenhang diskutiert.

Relaxationen unter Atmosphärendruck wurden mit Schichten auf $\langle 100 \rangle$ -orientierten MgO-Einkristallen durchgeführt. Die Abscheidung der Schichten erfolgte unter Verwendung keramischer Targets und RF-Anregung des Plasmas in der *Oxidkammer II* am DAISY-Mat (Details der Abscheidung sind in Tabelle A.1 in Anhang A aufgeführt). Als Prozessgas wurde reines Argon verwendet. Die Substrattemperatur während der Deposition betrug stets 400 °C. Die Messungen wurden hingegen bei 600 °C in einem Rohrofen durchgeführt. Der Sauerstoffpartialdruck wurde mit Ar/O_2 -Gasgemischen eingestellt. Weitere Details der Experimente sind in Referenz [35] beschrieben.

Die Untersuchungen bei niedrigen Drücken wurden, sofern nicht anders angegeben, in der *Oxidkammer III* durchgeführt (siehe Kapitel 6.1). Die Präparation der Proben erfolgte ebenfalls durch Magnetron-Kathodenzerstäubung in der *Oxidkammer II*. Ein Teil der Schichten wurde auch direkt in der *Oxidkammer III* abgeschieden und ohne Bruch des Vakuums im Anschluss gemessen. Als Substratmaterial kamen Quarzglas bzw. YSZ, für die Präparation epitaktischer Proben, zum Einsatz. Die Abscheidung der Filme erfolgte ausnahmslos bei 400 °C. Um morphologische Änderungen der Schichten zu minimieren,

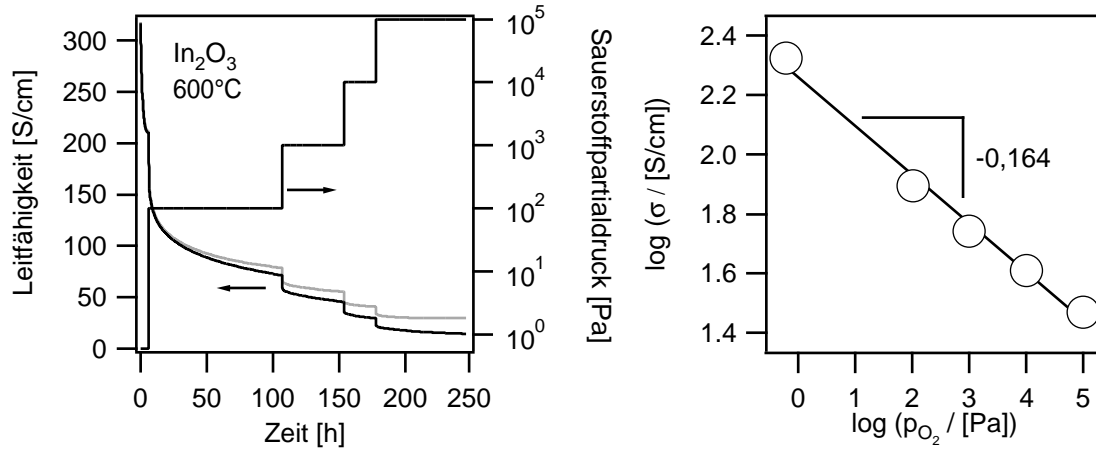


Abbildung 8.1.: (links) Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit einer 320 nm dicken In₂O₃-Schicht in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks. Die Messung erfolgte unter Atmosphärendruck bei 600 °C auf einem $\langle 100 \rangle$ -orientierten MgO-Einkristall. Anhand der Untergrund-korrigierten grauen Messkurve (siehe Text) wurde aus den stationären Leitfähigkeiten die Brouwer-Auftragung (rechts) konstruiert (alle nach [260]).

wurde die Depositionstemperatur während der Messungen nicht überschritten. Einen vollständigen Überblick der in dieser Arbeit durchgeführten Relaxationen bietet Anhang A und B mit weiteren Messkurven und Tabellen zu den Präparationsbedingungen der Proben.

8.1. Leitfähigkeitsrelaxation von undotiertem In₂O₃

8.1.1. Messung unter Atmosphärendruck

Abbildung 8.1 zeigt den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit über der Zeit in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks für einen 320 nm dicken In₂O₃-Film (Probe Nr. 1, Tabelle A.1). Mit einem Anstieg des Sauerstoffpartialdrucks geht stets ein exponentieller Abfall der Leitfähigkeit einher, der in eine lineare Drift übergeht, wie in Abbildung 8.1 angedeutet. Thermodynamisches Gleichgewicht wird offensichtlich auch nach Tagen nicht erreicht. Die graue Messkurve wurde durch eine lineare Untergrundkorrektur erhalten. Hierzu wurde der lineare Verlauf der Relaxation bei $p_{O_2} = 98000$ Pa durch eine Regressionsgerade angepasst. Aus Messungen der Thermoelektrischen Kraft (nicht gezeigt) geht hervor, dass die Abnahme der Leitfähigkeit auf eine sinkende freie Elektronenkonzentration zurückgeführt werden kann [260].

Die stationären Leitfähigkeiten nach der Untergrundkorrektur sind gegen den Sauerstoffpartialdruck in doppelt logarithmischer Darstellung (Brouwer-Auftragung) in Abbildung 8.1 aufgetragen. Der sich ergebende Zusammenhang von $\sigma \sim p_{O_2}^{-1/6}$ deutet dabei auf die Sauerstoffleerstelle, als den die Ladungsträgerkonzentration bestimmenden Defekt

hin (siehe Kapitel 2.1.3). Die Abnahme der Leitfähigkeit mit steigendem Sauerstoffpartialdruck könnte somit durch eine sinkende Zahl von Leerstellen, gemäß Gleichung 2.1a erklärt werden.

8.1.2. Messungen bei niedrigen Drücken

Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit einer 200 nm dicken In_2O_3 -Schicht (Probe Nr. 2, Tabelle A.1) in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks ist in Abbildung 8.2 zu sehen. Die Deposition erfolgte mit einem keramischen In_2O_3 -Target, RF-Anregung des Plasmas und 20 %-Sauerstoff im Prozessgas. Unmittelbar im Anschluss an die Abscheidung wurde die Messung, ohne Bruch des Vakuums, durchgeführt. Der Sauerstoffpartialdruck wurde zunächst durch Variation des Gesamtdrucks unter Verwendung reinen Sauerstoffs eingestellt. Nach 220 h erfolgte die Messung bei einem konstantem Druck von 10 Pa mit Ar/O_2 -Gasgemischen, um den Sauerstoffpartialdruck einzustellen.

Direkt nach der Deposition wurde ein extremer Anstieg der Leitfähigkeit von 1 S/cm auf 170 S/cm bei $p_{\text{O}_2} = 0,022 \text{ Pa}$ verzeichnet. Aufgrund des hohen Sauerstoffanteils im Prozessgas während der Abscheidung ist von einem sehr großen Sauerstoffgehalt der Schicht auszugehen. Die Zunahme der Leitfähigkeit im Anschluss an die Deposition ist somit wahrscheinlich auf einen Sauerstoffverlust der Probe zurückzuführen. Nach fast 30 h ist allerdings noch kein Gleichgewicht erreicht. Eine Erhöhung des Sauerstoffdrucks auf $0,074 \text{ Pa}$ führt zunächst zu einer schnellen Abnahme der Leitfähigkeit und anschließend zu einer erneuten, deutlich langsameren, Zunahme, während eine weitere Steigerung des Sauerstoffpartialdrucks auf $0,4 \text{ Pa}$ zu einer monotonen Abnahme der Leitfähigkeit führt. Im Vergleich zu der zuvor diskutierten Messung unter Atmosphärendruck zeigt auch dieser Relaxations-Schritt eine lineare Drift, so dass kein Gleichgewichtszustand erreicht wird.

Im weiteren Verlauf der Messung wurde, wie eingangs beschrieben, der Gesamtdruck konstant gehalten und die In_2O_3 -Schicht bei $0,1 \text{ Pa}$ zunächst äquilibriert. Unter der Annahme eines Sauerstoffleerstellen-Mechanismus nimmt mit der Senkung des Sauerstoffpartialdrucks die Leitfähigkeit wie erwartet zu und erreicht ein Plateau bei 130 S/cm , wobei keine Drift zu beobachten ist. Im weiteren Verlauf wurde der Partialdruck schrittweise auf $2,4 \text{ Pa}$ erhöht und anschließend die Reversibilität durch schrittweises Senken bis auf $0,1 \text{ Pa}$ überprüft. Entsprechend dem bisherigen Verhalten nimmt die Leitfähigkeit mit steigendem Sauerstoffpartialdruck ab bzw. mit sinkendem Partialdruck zu. Auffällig ist jedoch die starke lineare Drift, die vornehmlich bei Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks beobachtet wird. Eine lineare Untergrundkorrektur nach Bestimmung der Steigungen der einzelnen Relaxationen liefert den in grau dargestellten Verlauf der Leitfähigkeit in Abbildung 8.2. Weiterhin ist festzuhalten, dass nach 640 h bei $p_{\text{O}_2} = 1,47 \text{ Pa}$ eine plötz-

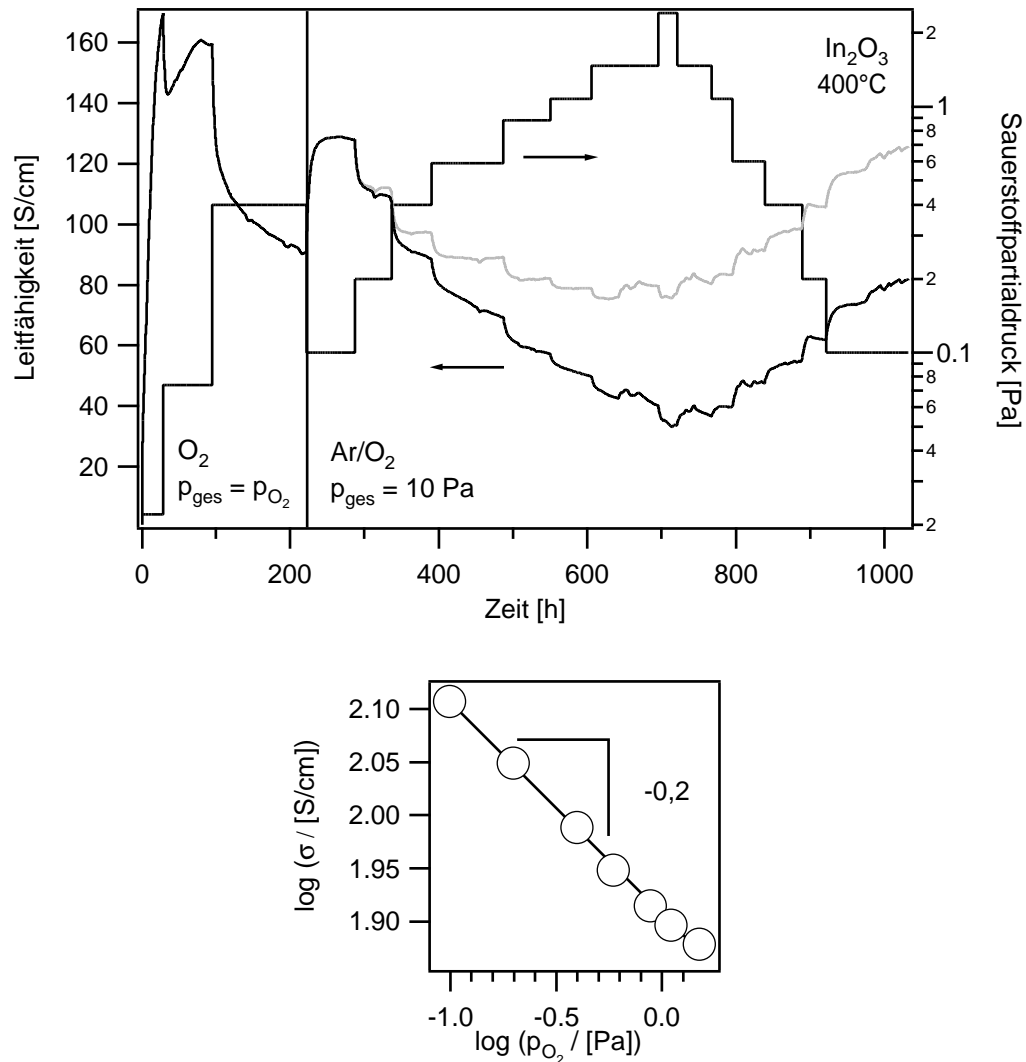


Abbildung 8.2.: (Oben) Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit einer 200 nm dicken In_2O_3 -Schicht bei 400 °C in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks. Die Messung erfolgte zunächst 220 h mit reinem Sauerstoff ($p_{O_2} = p_{ges}$). Anschließend wurde der Sauerstoffpartialdruck bei konstantem Gesamtdruck durch Ar/O_2 -Gasgemische eingestellt. Die graue Kurve wurde durch eine lineare Untergrundkorrektur im Bereich von 220–640 h erhalten. (Unten) Brouwer-Auftragung der korrigierten stationären Leitfähigkeiten im Bereich von 220–640 h gegenüber dem Sauerstoffpartialdruck in doppelt logarithmischer Auftragung.

liche Zunahme der Leitfähigkeit stattfindet, die mit keinem Messparameter¹ korreliert werden kann. Der im Folgenden beobachtete Verlauf der Leitfähigkeit ist nicht so glatt und durch ähnliche, wenn auch kleinere, plötzliche Schwankungen gekennzeichnet. Die graue Untergrund-korrigierte Kurve deutet dennoch (abgesehen von der Drift) auf ein annähernd reversibles Verhalten hin.

Aus dem korrigierten Verlauf der Leitfähigkeit zwischen 220 h und 640 h erhält man die ebenfalls in Abbildung 8.2 gezeigte Brouverauftragung. Im Vergleich zu der Messung unter Atmosphärendruck wird eine kleinere Steigung von $-0,2$ bestimmt, die nicht mit einem Sauerstoffleerstellen-Mechanismus ($m = -0,16$) erklärt werden kann.

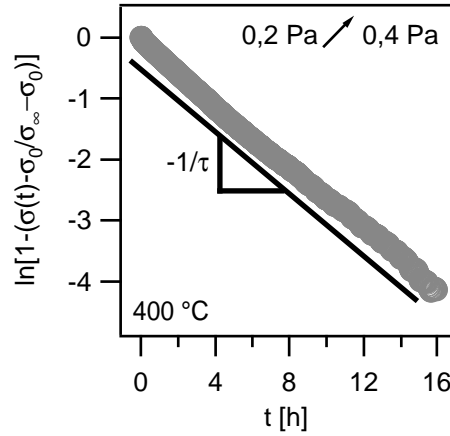
Die Diskussion der aufgenommenen Messkurve verdeutlicht, dass sich die Probe offensichtlich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Starke Indizien hierfür sind die ausgeprägte Drift im zweiten Teil der Messung ($t > 220$ h) und der unregelmäßige Verlauf für $t > 650$ h. Auch der plötzliche Anstieg der Leitfähigkeit während des zweiten Relaxationsschritts zu Beginn der Messung ($t > 30$ h) ist mit dem Sauerstoffleerstellen-Modell nicht vereinbar. Es muss daher auch in Betracht gezogen werden, dass die Beweglichkeit nicht konstant ist. Für ITO-Schichten, die mit Sauerstoff im Prozessgas abgeschieden wurden, konnte dies gezeigt werden (siehe Seite 131). Gestützt wird diese Vermutung durch die Leitfähigkeits-Relaxation einer weiteren In_2O_3 -Schicht, welche mit reinem Argon prozessiert wurde und ebenfalls bei 400 °C und niedrigen Drücken gemessen wurde (siehe Abbildung B.1 in Anhang B). Diese Probe zeigt keine Drift und einen sehr regelmäßigen Verlauf. Auf einen weiterführenden Vergleich wird jedoch verzichtet, da im Verlauf der Messung ein Leck in der Messkammer auftrat. Mit Hilfe der in dieser Arbeit konzipierten und weitgehend fertiggestellten Messstände ist es jedoch möglich Messungen der Beweglichkeit in Zukunft *in situ* durchzuführen.

8.1.3. Kinetik

Zu Beginn dieser Arbeit lagen nur wenige Untersuchungen zur Sauerstoffdiffusion in In_2O_3 vor. Erste Diffusionskoeffizienten wurden von Wirtz und Takiar [34] aus Messungen des Ionenstroms durch eine In_2O_3 /YSZ-Membran zwischen 1000–1300 °C bestimmt. Tracer-Diffusionskoeffizienten wurden später von Ikuma und Murakami [32] im Temperaturbereich von 800–1100 °C veröffentlicht. Die Untersuchung der Kinetik des Sauerstoffaustauschs mittels Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen wurde 2007 von Körber bei 600 °C begonnen und in dieser Arbeit bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken und Temperaturen fortgesetzt. Erstmals wurden auch chemische Diffusionskoeffizienten von ITO bestimmt. Diese Ergebnisse werden jedoch erst auf Seite 129 ff. näher beschrieben.

¹Kleinere Einbrüche der Leitfähigkeit im bisherigen Verlauf des Experiments bei z. B. $t = 190$ h oder 310 h können mit geringen Temperaturschwankungen in Verbindung gebracht werden.

Abbildung 8.3: Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit einer In_2O_3 -Probe nach einer plötzlichen Änderung des Sauerstoffdrucks von 0,2 Pa auf 0,4 Pa in normierter Auftragung. Die Messung erfolgte in der *Oxidkammer III* bei 400 °C (vgl. Abbildung 8.2). Die Relaxationszeit τ kann aus der Steigung einer Regressionsgeraden ermittelt werden.



Neben den im Folgenden präsentierten experimentellen Ergebnissen wurden in jüngerer Zeit umfangreiche theoretische Betrachtungen zur Sauerstoffdiffusion in In_2O_3 von Ágoston [23, 239] vorgenommen. Die Migrationsbarrieren für verschiedene Diffusionsmechanismen wurden hierbei mit Hilfe von DFT-Rechnungen untersucht und makroskopisch zugängliche effektive Aktivierungsenergien mittels kinetischer Monte-Carlo-Simulationen berechnet. Entgegen der Erwartung ermöglicht die große Anzahl struktureller Leerstellen im Vergleich zur Fluorit-Struktur keine erhöhte Sauerstoffdiffusion in In_2O_3 . Auch wenn die zugehörigen Migrationsbarrieren klein sind, bilden die strukturellen Leerstellen keinen zusammenhängenden Diffusionspfad, so dass die Aktivierungsenergie für die Diffusion über Zwischengitterplätze durch weitere größere Barrieren bestimmt ist. Ähnliches trifft auch auf den Leerstellenmechanismus zu.

Für eine Reihe von oxidischen Halbleitern wurde bereits gezeigt, dass aus dem zeitlichen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit nach einem Sprung des Sauerstoffpartialdrucks der chemische Diffusionskoeffizient bestimmt werden kann [35, 261–263]. Voraussetzung ist eine p_{O_2} -Abhängigkeit der die Ladungsträgerkonzentration bestimmenden Punktdefekt-Reaktion. Bei konstanter Beweglichkeit der Ladungsträger kann somit aus der Leitfähigkeits- auf die Stöchiometrieänderung der Probe geschlossen werden. Darüber hinaus muss gegeben sein, dass das transiente Verhalten durch die Diffusion der Defektspezies bestimmt ist und keine den Sauerstoffaustausch an der Probenoberfläche limitierenden Prozesse auftreten.

Wird davon ausgegangen, dass die Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit der beiden In_2O_3 -Proben entsprechend Gleichung 2.1a durch eine Änderung der Sauerstoffleerstellenkonzentration bestimmt wird, gilt folgende Beziehung [35, 264]:

$$1 - \frac{\sigma(t) - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = \frac{4}{\pi^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (8.1)$$

Die Größen σ_0 und σ_∞ stehen dabei für die Leitfähigkeit zu Beginn des Sauerstoffpartialdrucks bzw. für den Wert im neuen Gleichgewicht. Die Relaxationszeit τ kann

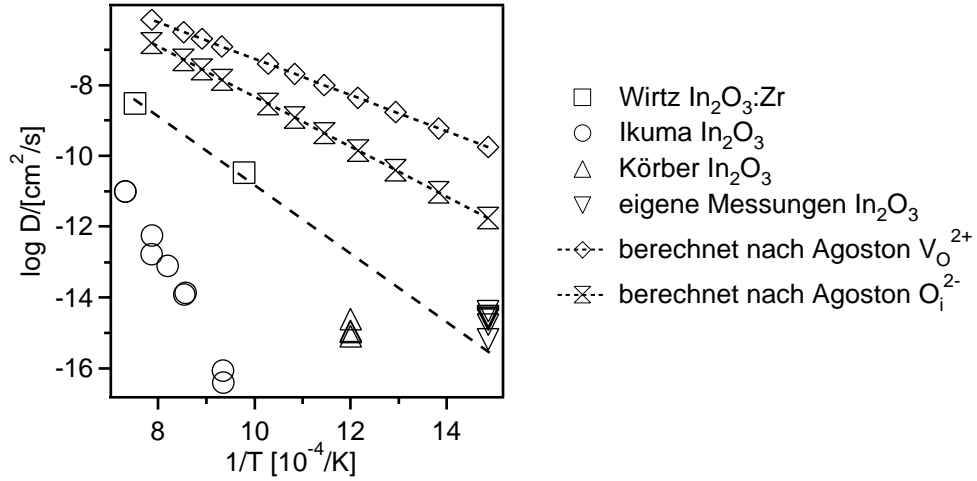


Abbildung 8.4.: Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete Diffusionskoeffizienten für In_2O_3 in Arrheniusauftragung (nach [35]). Eigene und Messungen von Körber erfolgten mittels Leitfähigkeitsrelaxation bei niedrigen Drücken bzw. unter Atmosphärendruck. Theoretisch berechnete Werte für zwei verschiedene Diffusionsmechanismen wurden mit den von Ágoston veröffentlichten Migrationsbarrieren [23, 239] ermittelt. Messungen von Wirtz *et al.* [34] an $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Zr}$ und Tracer-Diffusionskoeffizienten von Ikuma *et al.* [32] für In_2O_3 ergänzen die Auftragung.

anhand der Steigung der linearen Auftragung des natürlichen Logarithmus der normierten Leitfähigkeit gegen t ermittelt werden (siehe Abbildung 8.3). Die Relaxationszeit ist dabei mit dem chemischen Diffusionskoeffizienten D_δ für die Leerstellendiffusion und der Schichtdicke L wie folgt verknüpft [35, 264]:

$$\tau = \frac{L^2}{\pi^2 D_\delta} \quad (8.2)$$

Die auf diese Weise für die beiden In_2O_3 -Schichten bestimmten chemischen Diffusionskoeffizienten sind in Abbildung 8.4 zusammen mit Literaturwerten in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Die verschiedenen Diffusionskoeffizienten wurden, wie eingangs erwähnt, mit unterschiedlichen Messverfahren ermittelt und sind somit nicht direkt miteinander vergleichbar [264]. Dies gilt insbesondere für die Tracer-Experimente mit ^{18}O von Ikuma und Murakami [32]. Eine Extrapolation der Daten von Wirtz und Takiar [34] deutet allerdings auf eine gute Übereinstimmung mit den Messungen bei niedrigen Drücken in dieser Arbeit hin. Die von Körber ermittelten Diffusionskoeffizienten zeigen eine etwas größere Abweichung und liegen in derselben Größenordnung wie die in dieser Arbeit bestimmten Werte². Beide Datensätze zeigen keine systematische und nur eine geringfügige Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Wirtz und Takiar [34] konnten hingegen eine deutliche p_{O_2} -Abhängigkeit beobachten, die für Drücke < 1 Pa auf einen Leerstellenmechanismus und für größere Partialdrücke auf Diffusion über Zwischengitter-

²Für die Auswertung wurden die Relaxationen der elektrischen Leitfähigkeit nach Untergrundkorrektur zwischen 220–650 h in Abbildung 8.2 verwendet.

plätze zurückgeführt wurde. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass ihre Proben mit $\sim 1\%$ Zirkon verunreinigt waren, was einer Dotierung entspricht.

Für beide Mechanismen ($V_O^{\bullet\bullet}$, O_i'') hat Ágoston die effektiven Migrationsbarrieren ΔE_{eff}^M und Sprungweiten λ_{eff} berechnet. Die Diffusionskoeffizienten beider Defektspezies lassen sich daraus wie folgt berechnen:

$$D = \lambda_{eff}^2 \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_{eff}^M}{k_B T}\right) \quad (8.3)$$

Die Ergebnisse sind unter Annahme einer Sprungfrequenz ν_0 von 15 THz ebenfalls in Abbildung 8.4 gezeigt. Es fällt auf, dass die theoretisch berechneten Werte um mehrere Größenordnungen über den experimentell ermittelten Werten von Wirtz und Takiar liegen [34]. Der Grund hierfür ist nicht eindeutig. Zum einen ist es denkbar, dass Unsicherheiten in den Rechnungen zu einer Unterschätzung der Migrationsbarrieren führen. Zum anderen könnte durch die Ausbildung einer Verarmungsrandschicht der Austausch an der In_2O_3 -Oberfläche limitiert sein [265]. Hierfür gibt es jedoch bisher keine Anhaltspunkte.

Aufgrund der geringen Anzahl von Messungen scheinen weitere Schlüsse derzeit nicht möglich. Neben Untersuchungen eines größeren Temperaturbereichs mit einer einzelnen Probe und der gleichen Messmethode sollte in Zukunft auch ein möglichst großer Sauerstoffpartialdruckbereich untersucht werden, um aus ggf. bestehenden Abhängigkeiten auf den Diffusionsmechanismus schließen zu können.

8.1.4. Oberflächeneffekte

Ursächlich für die in den vorangegangenen Abschnitten gezeigte Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit kann neben einer Änderung der Donatorkonzentration (z. B. die Bildung und Vernichtung von Sauerstoffleerstellen) auch ein Oberflächeneffekt sein. Der mit einer Chemisorption von Gasmolekülen einhergehende Ladungstransfer kann z. B. zu einer Verarmungsrandschicht und einer Abnahme der Ladungsträgerkonzentration führen (siehe Abbildung 8.5). Dominieren oder beeinflussen solche Prozesse die Leitfähigkeit so kann ggf. das abweichende Verhalten der Messungen unter Normaldruck und bei niedrigen Drücken erklärt werden. Ursächlich könnte z. B. ein Einfluss des Gesamtdrucks auf die p_{O_2} -Abhängigkeit sein. Im Folgenden soll daher der Einfluss einer Bandverbiegung an der Oberfläche auf die Ladungsträgerkonzentration einer dünnen Schicht näher untersucht werden.

Tritt eine Bandverbiegung auch an Korngrenzen auf, wird außerdem der Stromtransport zwischen Körnern durch die Barrierenbildung beeinflusst. Die Beschreibung der Mobilität von der Barrierenhöhe und der Breite der Raumladungszone kann dabei im Rahmen der von Seto [266] und Orton *et al.* [267] entwickelten Modelle erfolgen. Dieses vor allem

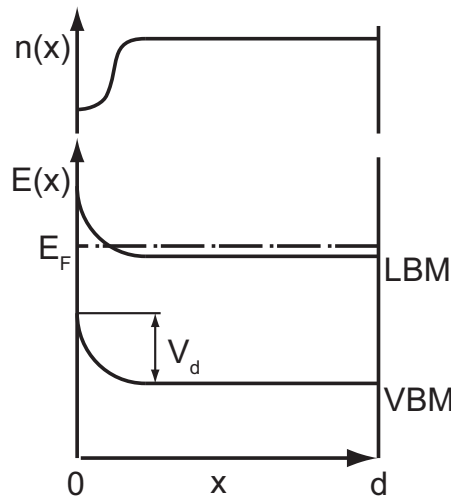


Abbildung 8.5: Schematische Darstellung der Abnahme der Ladungsträgerkonzentration an der Oberfläche einer dünnen Schicht durch eine Bandverbiegung an der Oberfläche. Hierbei stehen d für die Schichtdicke, V_d für die Diffusionsspannung, E_F für das Fermi-Niveau, VBM und LBM für das Valenzbandmaximum bzw. das Leitungsbandminimum und $n(x)$ für die Ladungsträgerkonzentration.

im Zusammenhang mit oxidischen Gassensoren diskutierte Bild soll hier allerdings keine weitere Berücksichtigung finden. Die Betrachtungen beschränken sich somit zunächst auf die von Körber unter Atmosphärendruck gemessene In_2O_3 -Schicht, da für diese Probe *in situ*-Messungen der Thermoelektrischen-Kraft keine signifikanten Änderungen der Beweglichkeit zeigen. Insbesondere für Proben, die mit Sauerstoff im Prozessgas hergestellt wurden und eine hohe Konzentration an interstitiellem Sauerstoff aufweisen, kann ein solcher Einfluss allerdings nicht ausgeschlossen werden. Detaillierte Untersuchungen sind jedoch in Zukunft auch in Darmstadt durch *in situ*-Messungen der Ladungsträgerkonzentration mittels der in Kapitel 6 beschriebenen Aufbauten möglich.

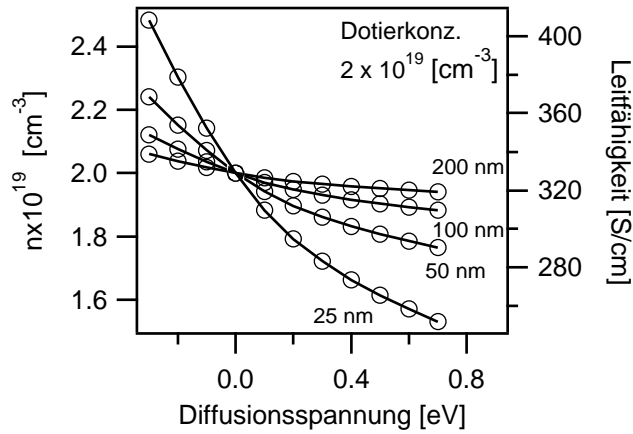
Um abzuschätzen, ob die beobachteten Leitfähigkeitsänderungen alleine mit einer Bandverbiegung an der Oberfläche erklärt werden können, wurde die Änderung der Ladungsträgerkonzentration einer dünnen In_2O_3 -Schicht für verschiedene Lagen des Fermi-niveaus an der Oberfläche berechnet. Hierzu wurde der Potentialverlauf $\phi(x)$ durch Lösen der Poisson-Gleichung, basierend auf einem *MATLAB*-Programm, numerisch berechnet. Durch Integration der Ladungsträgerdichte $n(x)$ über der Schichtdicke d wurde im Anschluss die Ladungsträgerkonzentration der gesamten Schicht \bar{n} ermittelt:

$$\bar{n} = \frac{1}{d} \int_0^d n(x) dx \quad (8.4)$$

Sämtliche Rechnungen erfolgten dabei unter Berücksichtigung der Fermi-Verteilung (ohne Boltzmann-Näherung) und sind somit auch für die hier betrachteten entarteten Halbleiter gültig. Um Abweichungen vom parabolischen Bandverlauf vor allem für hohe Fermi-Niveaus zu berücksichtigen, besteht die Möglichkeit, beliebige Zustandsdichten vorzugeben. Die verwendete Zustandsdichte für In_2O_3 wurde von Ágoston mittels DFT berechnet. Die Bandlücke wurde schließlich zu 2,8 eV angenommen und ihre Temperaturabhängigkeit entsprechend Referenz [69] mit $-1 \times 10^{-3} \text{ eV/K}$ berücksichtigt.

Eingangsparameter für die Rechnungen war neben der Bandverbiegung an der Oberfläche

Abbildung 8.6: Berechnete Ladungsträgerkonzentrationen unterschiedlich dicker In_2O_3 -Schichten in Abhängigkeit der Bandverbiegung an der Oberfläche. Die numerischen Rechnungen erfolgten ohne Boltzmann-Näherung unter Annahme einer Dotierkonzentration von $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und der vollständigen Ionisation aller Donatoren. Die Leitfähigkeiten ergeben sich mit einer konstanten Beweglichkeit von $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.



u. a. die Dotierkonzentration. Vor dem Hintergrund der hohen Ladungsträgerkonzentrationen wurde von der Bildung von Defektbändern ausgegangen. Donatoren wurden somit als stets ionisiert angenommen. Eine Abschätzung der Größe einer möglichen Bandverbiegung kann basierend auf den Hochdruck-XPS-Messungen in Kapitel 11.1 erfolgen. Die gemessenen Verschiebungen waren hierbei stets kleiner als $0,6 \text{ eV}$, so dass in den Rechnungen eine maximale Diffusionsspannung von $0,7 \text{ eV}$ angenommen wurde.

In Abbildung 8.6 sind die Ergebnisse für verschiedene Schichtdicken gezeigt. Die angenommene Dotierkonzentration ergibt sich aus einer Abschätzung der Ladungsträgerkonzentration anhand der anfänglichen Leitfähigkeit von $\sim 330 \text{ S/cm}$ der unter Atmosphärendruck gemessenen In_2O_3 -Probe (siehe Abbildung 8.1). Angenommen wurde hierbei eine konstante Beweglichkeit von $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Zu Beginn der Messung wurde somit im reduzierten Zustand (bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck) vom Flachbandfall ausgegangen. Neben den numerisch berechneten Ladungsträgerkonzentrationen sind in Abbildung 8.6 auch Leitfähigkeiten aufgetragen. Diese ergeben sich aus \bar{n} unter Annahme desselben Werts für die Beweglichkeit.

Es wird deutlich, dass für dicke Schichten die Änderung der Ladungsträgerkonzentration durch die Ausbildung einer Verarmungsrandschicht sehr gering ausfällt. Folglich sind sich ergebende Leitfähigkeitsänderungen für die 320 nm dicke unter Atmosphärendruck gemessene In_2O_3 -Probe zu vernachlässigen. Aufgrund des Exponenten der beobachteten p_{O_2} -Abhängigkeit von $-1/6$ (siehe Abbildung 8.1) liegt daher der Schluss nahe, dass die Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit, auf eine sich ändernde Konzentration von Sauerstoffleerstellen im Volumen zurückzuführen ist.

Ein alternatives Modell wurde kürzlich von Lany *et al.* [78] vorgeschlagen. Die Autoren verweisen auf ungewöhnlich hohe Ladungsträgerkonzentrationen dünner In_2O_3 -Filme gegenüber den an Einkristallen gemessenen Werten (vgl. Tabelle 2.1). Nach ihren DFT-Rechnungen besitzt die Sauerstoffleerstelle im Volumen zwar eine geringe Bildungsenthalpie, das Donatorniveau liegt jedoch tief in der Bandlücke (siehe auch Kapitel 2.1.3). Im Gegensatz zu einer älteren Veröffentlichung [62] schlagen Lany *et al.* in ihrer aktuellen

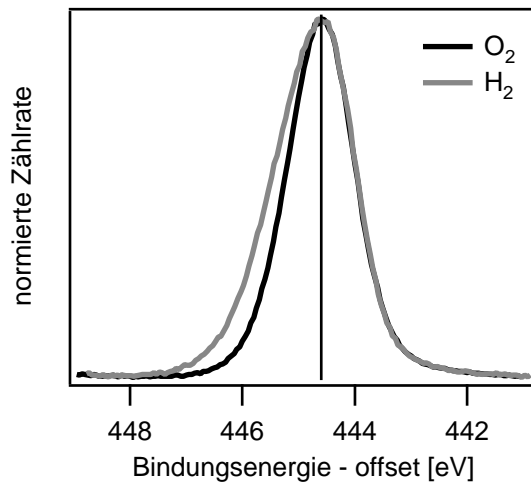


Abbildung 8.7: In $3d_{5/2}$ -Rumpfniveaus einer polykristallinen In_2O_3 -Schicht aufgenommen bei einem Druck von 0,1 mbar O_2 bzw. H_2 und einer Temperatur von 400 °C. Die Spektren sind normiert und entlang der Bindungsenergie-Achse verschoben. Die Messungen erfolgten mittels Hochdruck-Photoemission an der ISSS-Anlage des Fritz-Haber-Instituts am Elektronen-Speicherring BESSY II in Berlin.

Publikation vor, dass eine Anreicherungsrandschicht ursächlich für die hohen Ladungsträgerkonzentrationen in undotierten In_2O_3 -Schichten ist. Dies wird mit der energetisch sehr flachen Lage von Sauerstoffleerstellen an $\{111\}$ -Oberflächen und einer geringeren Bildungsenthalpie im Vergleich zu Leerstellen im Volumen begründet. Auch Walsh [268] kommt mittels DFT-Rechnungen zu einem ähnlichen Ergebnis.

Experimentelle Hinweise auf eine hohe Oberflächenleitfähigkeit leiten Lany *et al.* [78] aus Hall-Effekt-Messungen an epitaktischen $\langle 111 \rangle$ -orientierten In_2O_3 -Schichten ab. Mehrere Reihen mit Filmen variierender Schichtdicke wurden hierfür bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken hergestellt. Die Analyse der gemessenen Ladungsträgerkonzentrationen n_{ges} mit einem einfachen Zwei-Schichtmodell der Form $n_{ges} = n_V + \eta_O/d$ zeigt sowohl für die Volumenkomponente n_V als auch für die Oberflächenkomponente η_O eine Sauerstoffpartialdruck-Abhängigkeit von $p_{\text{O}_2}^{-1/6}$. Die Oberflächenladungsdichte dominiert dabei für Schichten, die dünner als 150 nm sind. Es wird geschlussfolgert, dass der Einfluss einer Anreicherungsrandschicht aufgrund innerer Grenzflächen vor allem in polykristallinen Materialien deutlich höher sein kann.

Die Anreicherung von Elektronen an In_2O_3 -Oberflächen wurde bereits von King *et al.* [45, 77] und Körber *et al.* [269] nachgewiesen. Es bleibt allerdings unklar, ob dies eine intrinsische Eigenschaft des Materials ist. Dagegen sprechen z. B. Hochdruck-XPS-Messungen einer dünnen In_2O_3 -Schicht, deren In $3d_{5/2}$ -Rumpfniveaus in Abbildung 8.7 gezeigt sind (Details der Messung werden in Kapitel 5.3 und 11.1 beschrieben). Die Probe wurde hierbei einem Druck von 0,1 mbar O_2 bzw. H_2 bei 400 °C ausgesetzt. In der H_2 -Atmosphäre ist eine deutliche Asymmetrie der Linienform zu erkennen, welche auf Anregung von Plasmonen eines freien Elektronengases an der Oberfläche zurückzuführen ist [24]. Die Verlustemissionen werden typischerweise für Bindungsenergien des Valenzbandmaximums beobachtet, die größer als die fundamentale Bandlücke von $\sim 2,9$ eV sind [24]. Folglich liegt unter oxidierenden Bedingungen das Fermi-Niveau in der Bandlücke und es ist keine Anreicherung von Elektronen an der Oberfläche vorhanden, wie

anhand des symmetrischen Spektrums in O_2 -Atmosphäre zu erkennen ist. Zumindest unter oxidierenden Bedingungen kann somit eine Anreicherungsrandschicht ausgeschlossen werden.

Darüber hinaus konnte Gassenbauer [24] mit XPS-Messungen zeigen, dass ein Kontakt einer sauerstoffreichen ITO-Schicht mit Luft zu einer Erhöhung des Fermi-Niveaus an der Oberfläche um ~ 500 meV führt. Auch Brinzari *et al.* [270] haben eine Erhöhung des Fermi-Niveaus an der Oberfläche nach Adsorption von Wasser mittels Photoelektronenspektroskopie gemessen. Die Ausbildung einer Bandverbiegung an der Oberfläche kann somit auch durch Adsorbate an der Oberfläche hervorgerufen werden und ist offenbar keine intrinsische Eigenschaft des Materials.

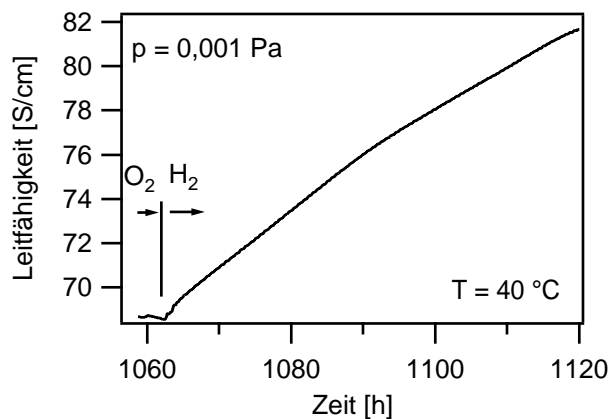
Der Einfluss der Oberflächenleitfähigkeit wurde auch von Bierwagen *et al.* [271] näher beleuchtet. Hierzu wurden epitaktische In_2O_3 -Schichten vor und nach einer Sauerstoffplasmabehandlung mittels XPS- und Hall-Effekt-Messungen untersucht. Durch die Kombination beider Methoden konnte gezeigt werden, dass das Fermi-Niveau an der Oberfläche vor der Behandlung ~ 250 meV höher liegt als im Volumen. Nach Oxidation der Oberfläche wurde hingegen eine Verarmungsrandschicht beobachtet. Die Abnahme der Ladungsträgerkonzentration der gesamten Schicht ist dabei nur sehr gering. Bierwagen *et al.* [271] leiten daraus einen Flächenwiderstand der Anreicherungsrandschicht vor der Oxidation von $45 \text{ k}\Omega/\square$ ab.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der Einfluss eines Oberflächeneffekts auf die Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit von undotiertem In_2O_3 im Rahmen der idealisierten Betrachtungen nicht wahrscheinlich ist. Eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration durch die Ausbildung einer Verarmungsrandschicht ist nur für sehr dünne Schichten relevant, wie die numerischen Rechnungen zeigen. Zu berücksichtigen bleibt jedoch, dass die Ladungsträgerkonzentration stärker sinken kann sofern auch eine Verarmung an Korngrenzen auftritt. Dies kann darüber hinaus auch zu einer Änderung der Mobilität durch die Ausbildung von Barrieren für den Transport führen. Die an dünnen In_2O_3 -Filmen beobachteten Anreicherungsrandschichten sind offenbar keine intrinsische Eigenschaft sondern eine Folge der Präparationsbedingungen. Ein Einfluss auf die Leitfähigkeitsänderungen kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Abschließende Aussagen können in Zukunft durch den Vergleich von XPS- mit Hall-Effekt-Messungen vor und nach Heizschritten bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken getroffen werden.

8.1.5. Dotierung mit Wasserstoff

Die mitunter hohen Leitfähigkeiten transparenter Oxide ohne gezielte Dotierung ist nach wie vor Gegenstand intensiver Diskussionen [62, 75, 78, 272]. Eine Reihe theoretischer Arbeiten [62, 75, 78] spricht gegen eine intrinsische Ursache. Neben Punktdefekten wird dabei auch Wasserstoff als unbeabsichtigte Dotierquelle von mehreren Autoren favorisiert

Abbildung 8.9: Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit einer 200 nm dicken In_2O_3 -Schicht nach Wechsel von einer Sauerstoff zu einer Wasserstoffatmosphäre. Der Gesamtdruck betrug jeweils 0,001 Pa. Die Messung erfolgte bei einer Substrattemperatur von $\sim 40^\circ\text{C}$.



Wasserstoffion eine Multizentrenbindung zu mehreren Metallatomen ein, die durch sehr hohe Bindungsenergien gekennzeichnet ist. Diese Komplexierung von Wasserstoffionen mit Sauerstoffleerstellen steht auf den ersten Blick nicht im Widerspruch mit der beobachteten Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit beider Oxide, die durch interstitiellen Wasserstoff nicht erklärt werden kann.

Vor dem Hintergrund der bisherigen Diskussion kann ein Einfluss von Wasserstoff auf die Dotierung und damit auf die Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit dünner In_2O_3 -Schichten nicht ausgeschlossen werden. Insbesondere der Einfluss von Wasserstoff und Wasser im Restgas bei der zuvor beschriebenen Messung in der Vakuumkammer bedarf weiterer Untersuchungen. Im Anschluss an die in Abbildung 8.2 gezeigte Relaxation wurde deshalb die Messung in Wasserstoffatmosphäre fortgesetzt. Um sicher zu stellen, dass eine Zersetzung der Probe unter Bildung metallischen Indiums auszuschließen ist, wurde eine Substrattemperatur von $\sim 40^\circ\text{C}$ gewählt. Die Sauerstoffdiffusion ist somit kinetisch gehindert [23]. Allein eine Reduktion der Oberfläche kann nicht ausgeschlossen werden.

Die Messung ist in Abbildung 8.9 gezeigt. Die Probe wurde zunächst bei 400°C und 0,001 Pa Sauerstoff äquilibriert (nicht gezeigt). Anschließend wurde die Schicht auf $\sim 40^\circ\text{C}$ abgekühlt und ein Druck von 0,001 Pa Wasserstoff eingestellt. Innerhalb von 80 h ist ein Anstieg der Leitfähigkeit von etwa 21 % zu verzeichnen, wobei keine Sättigung erreicht wird.

Grundsätzlich ist es möglich, dass die Erhöhung der Leitfähigkeit auch mit einem Oberflächeneffekt z. B. durch Adsorption oder Reduktion der Oberfläche erklärt werden kann. Untersuchungen von Bielz *et al.* [279] an In_2O_3 -Pulvern weisen z. B. auf eine Reduktion der Oberfläche bereits bei Temperaturen kleiner als 130°C hin. Wird folglich angenommen, dass die Erhöhung der Leitfähigkeit auf eine Bandverbiegung an der Oberfläche zurückzuführen ist, wäre eine Diffusionsspannung von $-0,9\text{ eV}$ nötig. Diese Abschätzung erfolgte analog zu den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen numerischen Rechnungen unter der Annahme einer konstanten Beweglichkeit von $40\text{ cm}^2/\text{Vs}$. Hochdruck-

XPS-Messungen einer dünnen In_2O_3 -Schicht, die bei 400 °C in Sauerstoff und Wasserstoff bei einem Druck von 10 Pa durchgeführt wurden, zeigen hingegen Verschiebungen des Fermi-Niveaus von maximal 0,4–0,5 eV. Dieses Ergebnis spricht gegen einen alleinigen Adsorptionseffekt und für eine Dotierung der Schicht mit interstitiellem Wasserstoff. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Betrachtung erneut Korngrenzeffekte vernachlässigt.

Um die Bildung von metallischem Indium an der Oberfläche der relaxierten Probe auszuschließen, wurden nachträglich XPS- und AFM-Untersuchungen durchgeführt. Es konnte weder eine metallische Komponente in den In $3d_{5/2}$ -Spektren noch topographisch eine Inselbildung beobachtet werden. Allerdings musste die Probe vor den XPS-Messungen kurzzeitig an Luft gebracht werden. Eine nachträgliche Oxidation der Oberfläche kann daher nicht ausgeschlossen werden. Während der Hochdruck-XPS-Messungen, die *in situ* bei deutlich höherer Temperatur und höherem Wasserstoffdruck erfolgten, wurde jedoch keine Bildung metallischen Indiums beobachtet. Allerdings ist auch hier nicht gesichert, dass kleine metallische Inseln oder nadelförmige Ausscheidungen aufgrund geringerer Flächenanteile an der Probenoberfläche zu erkennen wären. In den Untersuchungen von Bielz *et al.* [279] wurde jedoch erst ab 230 °C die Bildung metallischen Indiums beobachtet. Somit scheint die Bildung einer metallischen Indiumlage an Oberflächen und Korngrenzen bei 40 °C eher unwahrscheinlich.

Eine abschließende Beurteilung im Hinblick auf die Rolle von Wasserstoff als Dotand in In_2O_3 kann an dieser Stelle nicht erfolgen. Sofern nur Oberflächeneffekte betrachtet werden scheint die Dotierung mit Wasserstoff die einzig plausible Erklärung für den hier beschriebenen Anstieg der Leitfähigkeit. Es sei jedoch nochmals darauf verwiesen, dass Korngrenzeffekte nicht berücksichtigt wurden.

8.1.6. Zusammenfassung und Diskussion

Sowohl die von Körber unter Normaldruck gemessene In_2O_3 -Schicht, als auch die in dieser Arbeit bei niedrigeren Drücken untersuchte Probe zeigen Relaxationen der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks. Mit steigendem Partialdruck nimmt die Leitfähigkeit ab, mit sinkendem Partialdruck nimmt sie wieder zu. Grundsätzlich kann dieses Verhalten mit der Vernichtung bzw. Bildung von Sauerstoffleerstellen erklärt werden (siehe Gleichung 2.1a). Die dazugehörige p_{O_2} -Abhängigkeit der stationären Leitfähigkeiten im thermodynamischen Gleichgewicht wurde von Körber auch beobachtet. Die Messung einer In_2O_3 -Schicht bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken in dieser Arbeit liefert hingegen eine zu kleine Steigung. Beide Messungen zeigen eine Drift, die jedoch für die bei niedrigen Drücken gemessene Probe deutlich ausgeprägter ist. Außerdem entspricht der Verlauf der Leitfähigkeit dieser Schicht nicht dem erwarteten exponentiellen Abfall/Anstieg (plötzliche Schwankungen), so dass offensichtlich kein Gleichgewichtsverhalten beobachtet wird.

Mögliche Ursachen für das abweichende Verhalten ergeben sich ggf. aus folgenden Unterschieden der beiden Messungen:

- Die Temperaturen beider Messungen stimmen nicht überein. Es ist denkbar, dass aufgrund der schnelleren Diffusion bei 600 °C (Messung unter Normaldruck) z. B. morphologische Umordnungen bereits kurz nach der Aufwärmphase abgeschlossen sind und den weiteren Verlauf der Relaxation nicht beeinflussen, während dies bei 400 °C (Messung bei niedrigen Drücken) nicht gegeben ist.
- Für die Präparation der In_2O_3 -Schichten kamen unterschiedliche Substrate zum Einsatz. Während die Abscheidung auf Quarzglas in polykristallinen Filmen resultiert (diese Arbeit), konnte gezeigt werden, dass die von Körber auf MgO-Einkristallen deponierten Schichten quasi epitaktisch aufwachsen (siehe Kapitel 9.1). Ein Einfluss morphologischer Umordnungen auf die Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit ist somit für die von Körber unter Normaldruck gemessene Probe weniger wahrscheinlich.
- Auch die Präparation der Schichten erfolgte unter verschiedenen Bedingungen. So wurde die in dieser Arbeit untersuchte Probe mit einem hohen Sauerstoffanteil im Prozessgas prozessiert. Der Vergleich mit Hall-Effekt-Messungen an ITO-Schichten (siehe Seite 131) lässt vermuten, dass die Präparation mit Sauerstoff zu einer Änderung der Beweglichkeit führen könnte. Für die von Körber unter reduzierenden Bedingungen abgeschiedene Probe, kann dies anhand von *in situ*-Messungen der thermoelektrischen Kraft ausgeschlossen werden.
- Der Gesamtdruck variiert zwischen den beiden Messungen. Die Untersuchungen in dieser Arbeit fand bei Drücken ≤ 10 Pa statt, die Messungen von Körber erfolgten hingegen unter Normaldruck. Inwieweit der Gesamtdruck einen Einfluss auf Adsorption und Austausch hat ist nicht klar. Eine systematische Untersuchung ist jedoch in Zukunft mittels der neuen Aufbauten möglich (siehe Kapitel 6).

Experimentelle Arbeiten zur Defektchemie von In_2O_3 [47–50, 280] fügen sich zu keinem einheitlichen Bild. Zur besseren Vergleichbarkeit der veröffentlichten Ergebnisse, sind in Tabelle 8.1 die mittels Leitfähigkeitsmessungen bestimmten Exponenten m der Form

$$\sigma \propto p_{\text{O}_2}^{-1/m} \quad (8.5)$$

zusammen mit den Temperatur- und p_{O_2} -Bereichen aufgeführt. Es fällt auf, dass eine große Variation der Exponenten beobachtet wird. Den für Sauerstoffleerstellen typischen Wert von $-1/6$ beobachten de Wit *et al.* [48, 49] und Körber. Bak *et al.* [50] beschreiben hingegen einen Zusammenhang der Form $m \propto 1/T$ in einem Bereich von 600–850 °C, so dass erst für hohe Temperaturen $m = 6$ ist. Mit sinkender Temperatur nimmt die Abweichung immer weiter zu und m wird größer als 8. Eine für den Sauerstoffleerstellen-Mechanismus zu geringe p_{O_2} -Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit wird auch von

Ohya *et al.* [280] beschrieben. Die Autoren finden einen m -Wert von 10–11 in einem sehr großen p_{O_2} -Bereich. Allerdings fanden ihre Messungen bei hohen Temperaturen von 800–850 °C statt. Kleinere Werte als 6 werden hingegen von Rupprecht [47] und in dieser Arbeit beobachtet. Im Gegensatz zu dieser Arbeit fanden die Messungen von Rupprecht ebenfalls bei hohen Temperaturen von 760 °C statt.

Im Rahmen experimenteller Genauigkeiten ist mitunter nur schwer zwischen Werten von $m = 6$ bzw. 5 zu unterscheiden [53]. Die Abweichungen, die Ohya *et al.* [280] und Bak *et al.* [50] feststellen sind allerdings zu groß, um mit Messunsicherheiten erklärt werden zu können. Während Bak *et al.* keine Erklärung für die beobachtete T -Abhängigkeit von m geben, postulieren Ohya *et al.* die Bildung von Defekt-Assoziaten aus Indium- und Sauerstoff-Ionen auf Zwischengitterplätzen ($\text{In}_i^{\bullet\bullet}\text{O}_i''$). Da jedoch der resultierende Exponent von $-1/8$ die experimentellen Abhängigkeiten nicht gut wiedergibt und die Bildungsenthalpie von $\text{In}_i^{\bullet\bullet}$ -Defekten sehr groß sind [23, 62] erscheint diese Erklärung wenig plausibel.

Aus der Summe der veröffentlichten Arbeiten sind keine systematischen Abhängigkeiten ersichtlich. Werden jedoch die Ergebnisse von Ohya *et al.* nicht berücksichtigt, scheint m tendenziell für hohe Temperaturen den Wert 6 anzunehmen. Da i. d. R. keine Messkurven veröffentlicht werden, die das transiente Verhalten der Proben zeigen, fällt eine abschließende Beurteilung, ob sich die Proben bei tieferen Temperaturen im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, schwer. Dies gilt insbesondere für den Hinweis der meisten Autoren [47–50], dass für Temperaturen kleiner als 400–500 °C keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt wurden. Hierbei bleibt unklar wie viel „Geduld“ die Experimentatoren aufgebracht haben, um den Proben genügend Zeit zu geben, einen stationären Zustand zu erreichen (vgl. die Messdauern der in dieser Arbeit durchgeführten Leitfähigkeits-Relaxationen).

Schließlich muss berücksichtigt werden, dass sich die Präparation der verschiedenen Proben stark unterscheidet. Neben einem möglichen Einfluss der Beweglichkeit auf die Messungen, muss auch in Betracht gezogen werden, dass Verunreinigungen vorliegen, deren Defekt-Reaktionen dominieren. Aufgrund der zur Herstellung eingesetzten Vakuum-Prozesse könnte darüber hinaus der bereits ausführlich diskutierte Einfluss von Wasserstoff für dünne Schichten relevant sein.

Die Diskussion verdeutlicht, dass viele experimentelle Beobachtungen nicht mit dem einfachen Sauerstoffleerstellen-Modell erklärt werden können. Umfangreiche Untersuchungen in einem großen p_{O_2} - und Temperaturbereich sind daher nach wie vor nötig. Wie mehrfach betont, setzt eine systematische Untersuchung dabei die direkte Messung der Ladungsträgerkonzentration voraus. Aufgrund der langsamen Kinetik bei niedrigen Temperaturen müssen zudem ausreichend Messkapazitäten vorhanden sein. Die Voraussetzungen für solche Studien wurden im Rahmen dieser Arbeit geschaffen (siehe Kapitel 6). Die Messung dünner Schichten stellt in diesem Zusammenhang den einzig praktikablen

Tabelle 8.1.: Übersicht von Leitfähigkeits-Relaxationen in der Literatur und dieser Arbeit. Der Exponent der bestimmten p_{O_2} -Abhängigkeit ergibt sich entsprechend $-1/m$. Der Zusatz O steht für die thermische Oxidation einer Indium-Schicht, der Parameter S für die Herstellung mittels Kathodenzerstäubung

Probe	$\log(p_{O_2}/[\text{Pa}])$			T [°C]	m	Autor [Referenz]
Pellet	2	bis	5	800	6,0	de Wit[48, 49]
Pellet	-10	bis	5	800–850	10,8–9,9	Ohya [280]
Schicht (O)	1	bis	5	760	5,3	Rupprecht [47]
Schicht (S)	2,9	bis	3	530	0,8	Bak [50]
	3,2	bis	4,3		129,5	
	1	bis	4,5	580–850	8,7–6,0	
Schicht (S)	-1	bis	5	600	6,0	Körber
Schicht (S)	-1,7	bis	-0,7	400	5,0	eigene Messung

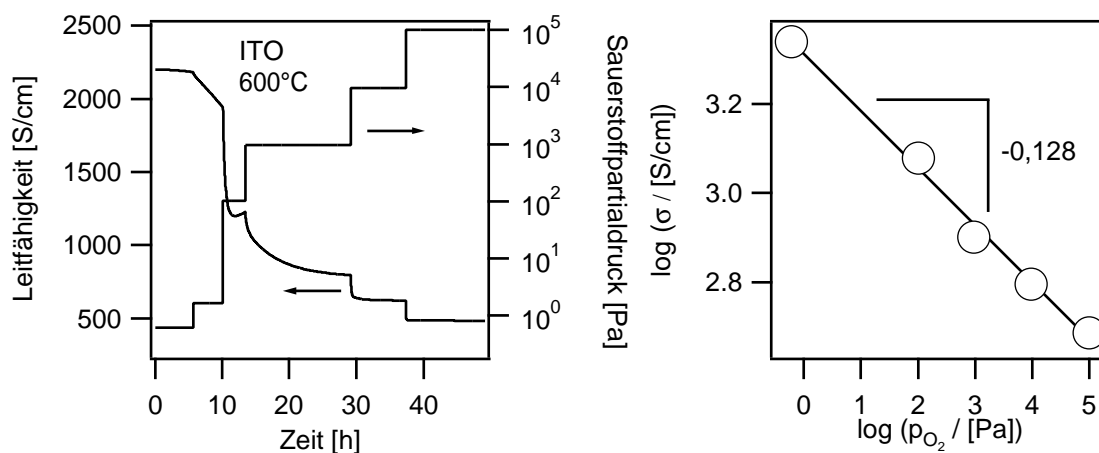


Abbildung 8.10.: (links) Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit einer 220 nm dicken ITO-Schicht in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks. Die Messung erfolgte unter Atmosphärendruck bei 600 °C auf einem $\langle 100 \rangle$ -orientierten MgO-Einkristall. (rechts) Brouwer-Auftragung der stationären Leitfähigkeiten gegenüber dem Sauerstoffpartialdruck in doppelt logarithmischer Auftragung (alle nach [260]).

Weg dar. Um mögliche Oberflächeneffekte zu reduzieren wäre jedoch auch die Messung von Einkristallen bei höheren Temperaturen wünschenswert. Problematisch könnten jedoch die typischerweise hohen Verunreinigungen sein, sofern das Wachstum aus der Schmelze erfolgt.

8.2. Leitfähigkeitsrelaxation von Sn-dotiertem In_2O_3

8.2.1. Messung unter Atmosphärendruck

Die Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit einer 220 nm dicken ITO-Schicht (Probe Nr. 4, Tabelle A.1) mit einem Sn-Anteil von ~ 9 At.% ist in Abbildung 8.10 gezeigt. Im

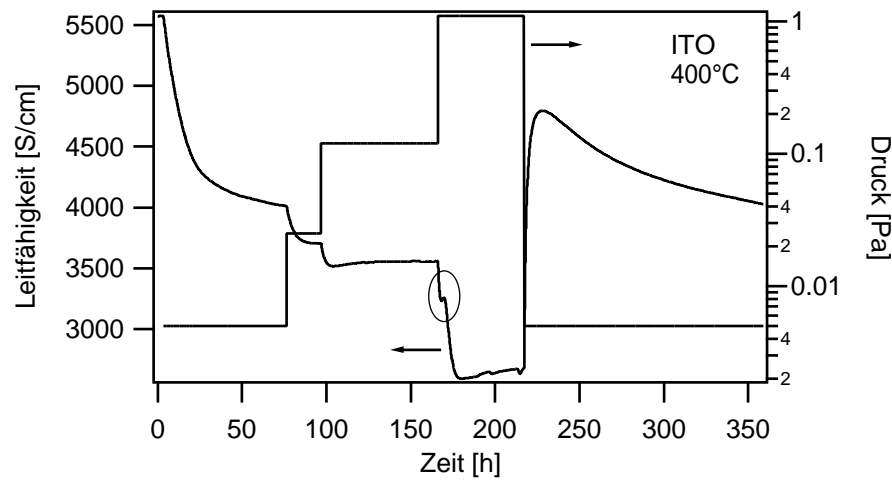


Abbildung 8.11.: Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit einer 270 nm dicken ITO-Schicht in Abhängigkeit des Sauerstoffdrucks ($p_{\text{O}_2} = p_{\text{ges}}$) bei 400 °C. Zu Beginn der Messung wurde die Probe im Vakuum äquilibriert. Eine nicht zuzuordnende Schwankung der Leitfähigkeit im vorletzten Relaxationsschritt ist markiert.

Vergleich zu der undotierten Probe in Abbildung 8.1 führt die Sn-Dotierung zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit um etwa eine Größenordnung in dem untersuchten p_{O_2} -Bereich. Ähnlich wie für die undotierte Schicht wird mit steigendem Sauerstoffpartialdruck eine Abnahme der Leitfähigkeit beobachtet. Auffällig ist, dass die Relaxation bei $p_{\text{O}_2} = 1,6 \text{ Pa}$ eine starke lineare Drift zeigt, die bei den übrigen Partialdrücken nicht vorhanden ist. Dieses Verhalten wird von Körber [281] auf Schwierigkeiten bei der Einstellung des Sauerstoffpartialdrucks zurückgeführt. Auch bei $p_{\text{O}_2} = 100 \text{ Pa}$ wird kein stationärer Zustand erreicht. Die Leitfähigkeit durchläuft zunächst ein Minimum und steigt anschließend wieder leicht an. Parallele Messungen der thermoelektrischen Kraft (nicht gezeigt) zeigen auch für diese Probe, dass die Änderung der Leitfähigkeit auf eine sich ändernde Ladungsträgerkonzentration zurückzuführen ist [260].

Eine Brouwer-Auftragung der stationären Leitfähigkeiten und des Minimums bei $p_{\text{O}_2} = 100 \text{ Pa}$ ist in Abbildung 8.10 gezeigt. Aufgrund der starken Drift bei $p_{\text{O}_2} = 1,6 \text{ Pa}$ wurde diese Relaxation nicht berücksichtigt. Die Steigung der Regressionsgeraden beträgt $-1/8$ und entspricht dem von Frank und Köstlin [84] bestimmten Exponenten der p_{O_2} -Abhängigkeit der Leitfähigkeit Sn-dotierter In_2O_3 -Schichten (siehe Kapitel 2.1.3). Unter Annahme der Bildung der von Frank und Köstlin postulierten $(2\text{Sn}_{\text{In}}^{\bullet}\text{O}_i^{\prime\prime})^{\times}$ -Defektcluster kann die Abnahme der Leitfähigkeit auf eine Kompensation aktiver Sn-Dotanden durch interstitiellen Sauerstoff, entsprechend Gleichung 2.4, zurückgeführt werden.

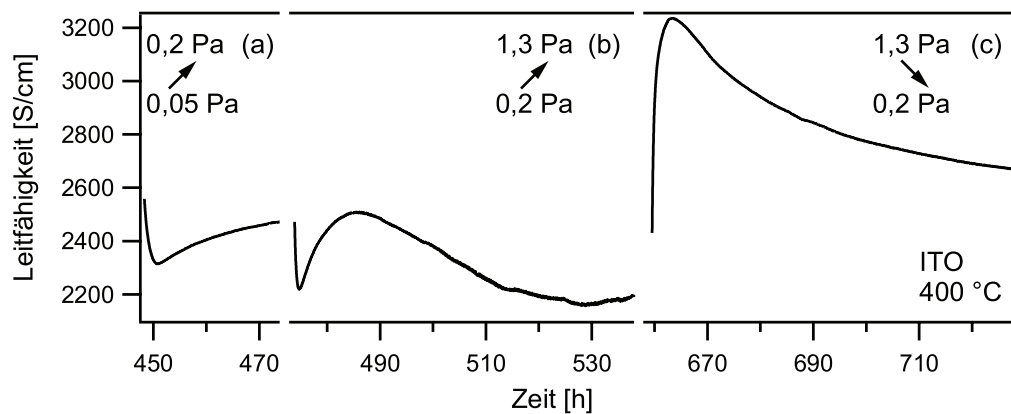


Abbildung 8.12.: Einzelne Verläufe der elektrischen Leitfähigkeit einer 56 nm dicken ITO-Schicht nach Sprüngen des Sauerstoffdrucks. Die Messung erfolgte bei 400 °C. Die Abscheidung der Probe wurde mit 10 % Sauerstoff im Prozessgas durchgeführt.

8.2.2. Messungen bei niedrigen Drücken

Die Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit einer polykristallinen 270 nm dicken ITO-Schicht (Probe Nr. 5, Tabelle A.1) in Abhängigkeit des Sauerstoffdrucks ist in Abbildung 8.11 zu sehen. Die Schicht wurde mit reinem Argon als Prozessgas hergestellt und zunächst im Vakuum äquilibriert (nicht gezeigt). Im weiteren Verlauf erfolgte die Messung mit reinem Sauerstoff durch Variation des Gesamtdrucks.

Mit steigendem Sauerstoffdruck ist eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit zu verzeichnen. Wird der Sauerstoffdruck erniedrigt steigt die Leitfähigkeit erneut an. Allein die ersten beiden Relaxationsschritte zeigen einen monoton fallenden Verlauf. Während der übrigen Schritte durchläuft die Leitfähigkeit ein Minimum bzw. Maximum bevor sich eine Sättigung abzeichnet. In besonders ausgeprägter Form kann dies im letzten Relaxationsschritt beobachtet werden. Die Relaxation bei 1,1 Pa zeigt eine zusätzliche Schwankung, die in Abbildung 8.11 markiert ist und mit keinem Parameter korreliert werden kann (z. B. einer Temperaturschwankung). Dem ersten und letzten Relaxationsschritt bei 0,005 Pa scheint weiterhin eine lineare Drift mit negativer Steigung überlagert. Schließlich bleibt festzustellen, dass eine Brouverauftragung keinen eindeutigen linearen Zusammenhang ergibt. Die Probe scheint folglich das thermodynamische Defektgleichgewicht nicht zu erreichen.

Ähnliche Beobachtungen wurden für weitere ITO-Filme gemacht. In Abbildung 8.12 sind beispielhaft verschiedene Relaxationsschritte einer 56 nm dicken polykristallinen Schicht gezeigt, die mit 10 % Sauerstoff im Prozessgas abgeschieden wurde (Probe Nr. 6, Tabelle A.1). Die in (a) und (c) gezeigten Verläufe sind typisch für die in dieser Arbeit untersuchten ITO-Filme. Offensichtlich findet eine Überlagerung zweier unterschiedlich schneller Prozesse statt, deren Partialdruckabhängigkeit entgegengerichtete Auswirkung auf die Leitfähigkeit hat. Die Tatsache, dass dieses Verhalten praktisch ausnahmslos mit Sn-dotierten Proben beobachtet wird, lässt vermuten, dass der zweite langsamere Prozess

auf eine Kationen-Diffusion zurückzuführen ist. Der zunächst schnelle Abfall der Leitfähigkeit in Abbildung 8.12 (a) kann mit der Diffusion von Sauerstoff in die Schicht erklärt werden. Aufgrund der Bildung neutraler Defektcluster der Form $(2\text{Sn}_{\text{In}}^\bullet\text{O}_i'')^\times$ [84] werden in diesem Stadium Sn-Donatoren kompensiert und die Ladungsträgerkonzentration sinkt. Mit steigendem Sauerstoffgehalt in der Probe steigt allerdings auch die Sn-Löslichkeit [24, 26]. In der Folge könnte an der Oberfläche und an Korngrenzen segregiertes Zinn [24, 26, 222, 223] in das Korninnere diffundieren und zu einem verzögerten Anstieg der Ladungsträgerkonzentration führen. Ganz analog könnte der Verlauf in Abbildung 8.12 (c) nach Erniedrigung des Sauerstoffdrucks erklärt werden. Dieses Modell steht nicht im Widerspruch zu berechneten Migrationsbarrieren [23, 239], wonach die Kationen- gegenüber der Anionen-Diffusion voraussichtlich deutlich langsamer abläuft.

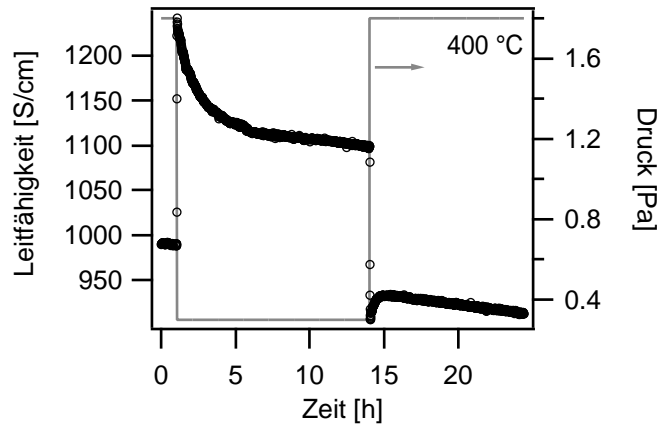
Die Relaxation in Abbildung 8.12 (b) lässt sich allerdings nicht mit diesem Ansatz erklären. Zunächst ähnelt die Kurve der von Schritt (a). Im weiteren Verlauf sinkt die Leitfähigkeit allerdings wieder, um in einen unregelmäßigen Verlauf überzugehen, der nicht vollständig gezeigt ist. Die Schicht scheint folglich das thermodynamische Defektgleichgewicht auch nach Tagen nicht zu erreichen. Hierfür spricht ebenfalls eine starke lineare Drift, die in weiteren Relaxationsschritten auftritt (nicht gezeigt). Die Schwankung der elektrischen Leitfähigkeit in Schritt (b) gibt Anlass zu der Vermutung, dass die Schicht trotz gleicher Temperatur während Abscheidung und Messung morphologisch nicht stabil ist. Ein weiterer Hinweis hierauf kann in dem Unterschied der stationären Leitfähigkeiten der Teilschritte (a) und (b) gesehen werden.

Gegenüber Schichten, die unter reduzierenden Bedingungen hergestellt wurden, zeigt die mit Sauerstoff abgeschiedene Probe die beschriebenen Phänomene in sehr ausgeprägter Form. Dennoch wurden vergleichbare Beobachtungen auch für ITO-Schichten gemacht, die unter anderen Bedingungen abgeschieden wurden. Um die Vermutung eines Einflusses morphologischer Änderungen auf die Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit zu untersuchen, wurden weitere Heizexperimente mit polykristallinen ITO-Schichten durchgeführt, die noch im weiteren Verlauf und in Kapitel 9.2 beschrieben werden.

8.2.3. Relaxation epitaktischer ITO-Schichten

Wie in Kapitel 9.2 dargelegt, weisen polykristalline Schichten, die mit und ohne Sauerstoff im Prozessgas hergestellt wurden unterschiedliche Vorzugsorientierungen auf. Sofern die Oberflächenenergie Triebkraft für die Ausbildung der Textur ist, muss auch von unterschiedlichen Oberflächenorientierungen ausgegangen werden. Im Gegensatz zu $\langle 111 \rangle$ -orientierten Oberflächen können solche mit $\langle 100 \rangle$ -Orientierung außerdem unterschiedliche Terminierungen aufweisen (siehe Kapitel 7.1.1). Für undotiertes SnO_2 konnte bereits gezeigt werden, dass die Terminierung einen großen Einfluss auf den Sauerstoffaustausch hat [35, 246]. Während reduzierte Oberflächen einen Austausch zulassen, wird

Abbildung 8.13: Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit einer epitaktischen [100]-orientierten ITO-Schicht auf YSZ. Die Schichtdicke beträgt 20 nm. Die Messung erfolgte bei 400 °C in der *Oxidkammer III* in reinem Sauerstoff.



dieser durch oxidierte Oberflächen blockiert. Ein Einfluss der Orientierung auf den Sauerstoffaustausch an In_2O_3 -Oberflächen kann somit nicht ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund wurden auch Leitfähigkeits-Relaxationen mit zwei epitaktischen ITO-Proben (9 At.% Zinn) durchgeführt, die auf [100]- und [111]-orientierten YSZ-Einkristallen abgeschlossen wurden.

Beide Messungen zeigen einen qualitativ sehr ähnlichen Verlauf. In Abbildung 8.13 sind beispielhaft zwei Relaxationsschritte der [100]-orientierten Probe gezeigt (Probe Nr. 8, Tabelle A.1). Diese ähneln denen in Abbildung 8.12 (a) bzw. (c) und lassen abermals auf zwei entgegen gerichtete Prozesse schließen. Wie bereits dargelegt, können diese ggf. der Sauerstoff- und Zinn-Diffusion zugeschrieben werden. Auch Änderungen der Beweglichkeit können nicht ausgeschlossen werden, da die Proben mit 20 % Sauerstoff im Prozessgas abgeschieden wurden (siehe hierzu die Diskussion im folgenden Abschnitt auf Seite 131 ff.). Auffällig ist, dass der erste Prozess extrem schnell abläuft. Zu beachten ist allerdings, dass die Schicht nur 20 nm dick ist. Eine Abschätzung der Dauer der Sauerstoffdiffusion gemäß $L^2 \simeq 2Dt_{eq}$ mit den an dickeren ITO-Schichten ermittelten Diffusionskoeffizienten liefert einen Wert von wenigen Minuten, der in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment steht.

Eine Brouwer-Autragung der stationären Leitfähigkeiten liefert für beide Orientierungen keinen eindeutigen linearen Zusammenhang. Wie die polykristallinen ITO-Proben, die bei 400 °C gemessen wurden, erreicht die Leitfähigkeit der epitaktischen Schichten offensichtlich nicht das thermodynamische Gleichgewicht. Hierauf deutet auch eine Drift in den Messungen hin, die bei 260 °C (nicht gezeigt) zunimmt. Abgesehen von einer verlangsamen Kinetik zeigt sich jedoch auch bei der niedrigeren Temperatur qualitativ das gleiche Verhalten.

Festzuhalten bleibt, dass zwischen den beiden Orientierungen kein signifikanter Unterschied im Relaxationsverhalten auszumachen ist. Beide Proben zeigen Leitfähigkeitsänderungen ähnlicher Größenordnung im untersuchten p_{O_2} -Bereich. Dies legt den Schluss nahe, dass keine Orientierungsabhängigkeit des Austauschs besteht. Die Untersuchun-

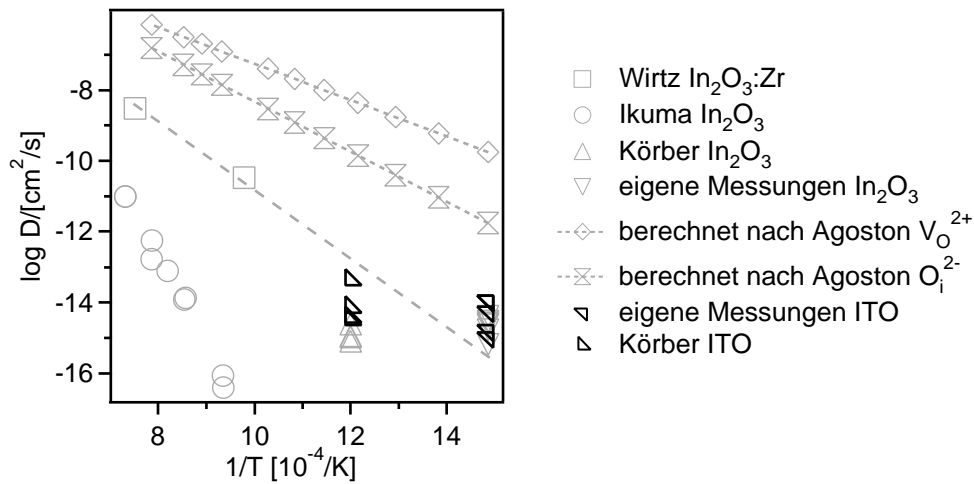


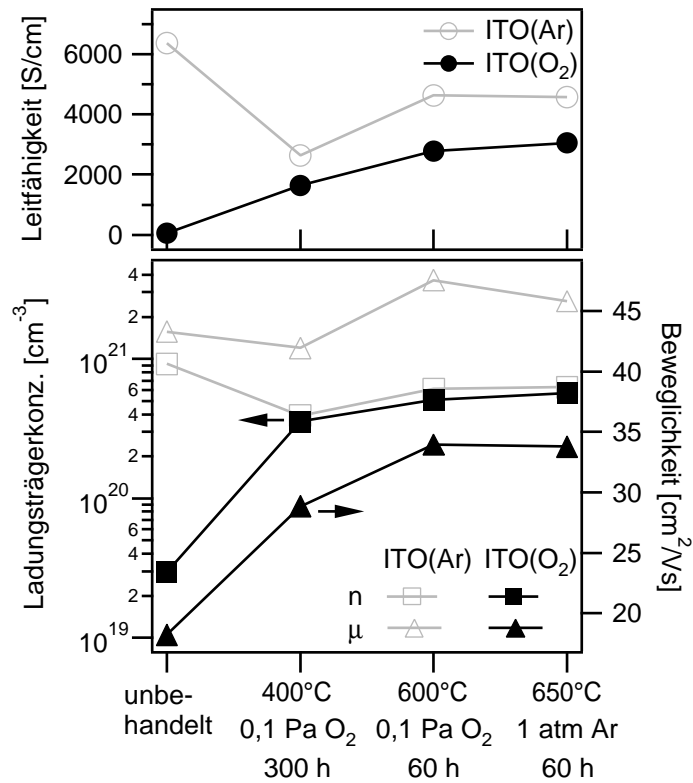
Abbildung 8.14.: Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete Diffusionskoeffizienten für In_2O_3 und ITO in Arrheniusauftragung (nach [35]). Eigene und Messungen von Körber erfolgten mittels Leitfähigkeitsrelaxation bei niedrigen Drücken bzw. unter Atmosphärendruck. Theoretisch berechnete Werte für zwei verschiedene Diffusionsmechanismen wurden mit den von Ágoston veröffentlichten Migrationsbarrieren [23, 239] ermittelt. Messungen von Wirtz *et al.* [34] an $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Zr}$ und Tracer-Diffusionskoeffizienten von Ikuma *et al.* [32] für In_2O_3 ergänzen die Auftragung.

gen der Oberflächenpotentiale epitaktischer In_2O_3 -Schichten in Kapitel 7.1.2 geben jedoch Anlass zu der Vermutung, dass beide Proben trotz unterschiedlicher Substrate die gleiche Oberflächenorientierung zeigen. In Abhängigkeit des chemischen Potentials des Sauerstoffs muss damit gerechnet werden, dass es zu einer Facettierung der Oberfläche kommt, sobald ihr Stabilitätsbereich überschritten wird. Dies scheint vor allem wegen der erhöhten Temperaturen während der Messungen möglich, so dass eine Orientierungsabhängigkeit des Austauschs unter Umständen nicht messbar ist. Überprüft werden könnte diese Vermutung durch niederenergetische Elektronenbeugung (LEED) vor und nach Heizen in verschiedenen Atmosphären. Eine Möglichkeit die Proben nach dem Heizen ohne Bruch des Vakuums zu untersuchen, bestand jedoch leider nicht.

8.2.4. Kinetik

Die Kinetik des Sauerstoffaustauschs von ITO wurde in der Literatur bisher nicht beleuchtet. Erste Diffusionskoeffizienten wurden von Körber anhand der in Abbildung 8.10 gezeigten Leitfähigkeits-Relaxation unter Normaldruck ermittelt. Die Werte sind in Abbildung 8.14 zusammen mit den Diffusionskoeffizienten für In_2O_3 gezeigt. Dem Graph sind außerdem die Diffusionskoeffizienten hinzugefügt, die anhand der Relaxationen bei niedrigen Drücken und 400 °C bestimmt wurden. Die Auswertung erfolgte wie auf Seite 111 ff. beschrieben und wurde auf die mit reinem Argon hergestellte ITO-Probe in Abbildung 8.11 beschränkt. Grund hierfür sind im Folgenden diskutierte Hall-Effekt-Messungen (siehe Seite 131 ff.), die Änderungen der Beweglichkeit für Schichten, die mit

Abbildung 8.15: Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit, Ladungsträgerkonzentration und Mobilität vor und nach Heizen unter verschiedenen Bedingungen für zwei ITO-Filme. Die Proben wurden durch Magnetron-Kathodenzerstäubung mit und ohne 10 % Sauerstoff im Prozessgas hergestellt. Die Werte wurden durch Hall-Effekt-Messungen ermittelt.



Sauerstoff im Prozessgas abgeschieden wurden, zeigen.

Die Diffusionskoeffizienten der ITO-Schichten, die bei 400 °C gemessen wurden, stimmen sehr gut mit denen der In₂O₃-Schichten überein. Jene, die bei 600 °C von Körber ermittelt wurden, liegen nur geringfügig höher. Für beide Datensätze ist abermals keine eindeutige p_{O_2} -Abhängigkeit zu erkennen. Nach den Ausführungen in Kapitel 2.1.3 ist davon auszugehen, dass die Kinetik der Leitfähigkeitsmessungen an ITO durch interstitiellen Sauerstoff bestimmt wird. Die für diesen Mechanismus von Ágoston [23, 239] berechneten Diffusionskoeffizienten liegen wie bereits für In₂O₃ diskutiert deutlich höher. Eine langsame, den Austausch an der Oberfläche behindernde, Reaktion wurde im Zusammenhang mit der Kinetik der In₂O₃-Schichten als mögliche Ursache genannt. Ein solcher „Flaschenhals“ könnte z. B. die Chemisorption und Dissoziation der Sauerstoffmoleküle an der Oberfläche sein, für welche eine ausreichend hohe Elektronenkonzentration an der Oberfläche vorhanden sein muss. Im Fall der ITO-Schichten ist allerdings wegen der deutlich größeren Ladungsträgerkonzentration, nicht von einer derartigen Limitierung auszugehen. Aufgrund der weitgehenden Übereinstimmung der Diffusionskoeffizienten dotierter und undotierter Schichten kann folglich davon ausgegangen werden, dass dies auch für die In₂O₃-Schichten nicht zutrifft. Eine Limitierung des Sauerstoffaustauschs durch andere Prozesse kann dennoch nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

8.2.5. Hall-Effekt-Messungen

Um Aufschluss über einen möglichen Einfluss der Mobilität und morphologischer Umordnungen auf die elektrische Relaxation der ITO-Schichten zu erhalten, wurden weitere Heizexperimente durchgeführt. Messungen des Hall-Effekts und der Röntgenbeugung erfolgten jeweils vor und nach verschiedenen Heizschritten in unterschiedlicher Atmosphäre. Im Folgenden soll zunächst auf die Messungen der Ladungsträgerkonzentration und Mobilität eingegangen werden. Die strukturellen Untersuchungen werden in Kapitel 9.2 näher diskutiert.

Abbildung 8.15 zeigt die Ergebnisse von Hall-Effekt-Messungen, die an zwei ITO-Schichten (9 At.% Zinn) vor und nach Heizen in verschiedenen Atmosphären durchgeführt wurden. Die Abscheidung erfolgte durch Magnetron-Kathodenzerstäubung bei 400 °C mit reinem Argon bzw. einem Anteil von 10 % Sauerstoff im Prozessgas (im Folgenden als reduzierte bzw. oxidierte Proben bezeichnet). Die übrigen Depositionsparameter entsprechen den Standardwerten, die auch für die relaxierten Schichten verwendet wurden und können Tabelle A.1 in Anhang A entnommen werden (Proben Nr. 10 und 11).

Die Leitfähigkeiten der beiden Proben sind typisch für die gewählten Depositionsbedingungen [26]. Aufgrund der reduzierenden Bedingungen resultiert die Abscheidung mit reinem Argon in einer sehr hohen Leitfähigkeit von 6370 S/cm. Die Zugabe von Sauerstoff wirkt aufgrund des Plasmaprozesses hingegen stark oxidativ und führt zu einer vergleichsweise geringen Leitfähigkeit von nur 57 S/cm. Diese Abnahme kann mit der Bildung von neutralen Defektclustern entsprechend Gleichung 2.4 erklärt werden. Nach einem Heizschritt in der *Oxidkammer III* bei 400 °C und einem Sauerstoffdruck von 0,1 Pa steigt die Leitfähigkeit der oxidierten Probe stark an, während sich die der reduzierten Probe nahezu halbiert.

Der untere Teil von Abbildung 8.15 offenbart, dass die beobachtete Leitfähigkeitsabnahme der reduzierten Probe fast ausschließlich auf eine Abnahme der Ladungsträgerkonzentration zurückzuführen ist. Die Mobilität ist nahezu konstant und zeigt einen typischen Wert von 42 cm²/Vs [59]. Anders verhält sich die Ladungsträgerbeweglichkeit im Fall der oxidierten Probe. Neben einem Anstieg der Ladungsträgerkonzentration um eine Größenordnung ist für diese Probe die Zunahme der Leitfähigkeit auch auf eine Erhöhung der Beweglichkeit von 18 auf 29 cm²/Vs zurückzuführen. Morphologische Veränderungen des Materials scheinen als Erklärung für die Zunahme zunächst auszuschließen, da die Temperatur zwischen Wachstum und nachträglichem Heizschritt nicht erhöht wurde.

Ursächlich für den Anstieg der Beweglichkeit könnten zwei andere Effekte sein. Zum einen könnte die Zunahme der Mobilität nach Reduktion der Schicht auf eine Abnahme von Streuzentren zurückgeführt werden. Hierfür kann zunächst die sinkende Zahl neutraler Defektcluster in Betracht gezogen werden. Allerdings sollte gleichzeitig die Konzentration ionisierter Störstellen, also die nicht kompensierter Sn-Dotanden, steigen und die

Zunahme der Beweglichkeit folglich begrenzen. Wird von Streuzentren ausgegangen, wäre der Anstieg der Mobilität plausibler mit einer sinkenden Zahl interstitieller O_i'' -Ionen, die nicht mit Sn-Dotanden komplexieren oder neutralen Peroxid-Defekten ($\text{O}_{i,\text{db}}$) zu erklären. Als zweiter Ansatz könnte die Variation von Korngrenzbarrieren in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration im Rahmen des Seto-Modells [266] herangezogen werden. In diesem Modell können die Barrieren zwischen Körnern mit steigender Ladungsträgerkonzentration aufgrund schmalere Raumladungszonen zunehmend durchtunnelt werden. Ein solches Verhalten wurde von Ellmer und Mientus [59, 282] für ZnO und ITO beschrieben. Allerdings wurde der Effekt erst für $n \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ für ITO beobachtet, so dass im vorliegenden Fall Korngrenzbarrieren eigentlich nicht zu berücksichtigen sein sollten. Eine abschließende Beurteilung kann an dieser Stelle nicht erfolgen. Es bleibt damit zunächst unklar welche mikroskopischen Effekte zu der Variation der Mobilität führen. Offensichtlich ist jedoch die Präparation der Schichten entscheidend dafür, ob mit einem Einfluss der Beweglichkeit auf die Relaxation gerechnet werden muss.

Ein Vergleich der Ladungsträgerkonzentrationen nach dem Heizschritt bei 400 °C zeigt, dass sich die Werte beider Proben angeglichen haben. Dies spricht dafür, dass die Defektkonzentrationen beider Schichten trotz der unterschiedlichen Präparation nach 300 h das Gleichgewicht erreicht haben. Unter den gewählten Bedingungen scheint der Austausch somit nicht durch die Reaktion an der Oberfläche limitiert.

Ein weiterer Heizschritt bei 600 °C und gleichem Sauerstoffdruck entspricht einer Abnahme des chemischen Potentials des Sauerstoffs von $-1,14$ auf $-1,51$ eV. Dies spiegelt sich für beide Proben in einer parallelen Zunahme der Ladungsträgerkonzentration wider und könnte auf eine abnehmende Konzentration neutraler Defektcluster zurückzuführen sein. Neben der Ladungsträgerkonzentration steigt auch die Beweglichkeit beider ITO-Schichten an. Da die Proben bei einer niedrigeren Temperatur von 400 °C abgeschieden wurden scheint eine Zunahme der Mobilität durch Kornwachstum als Erklärung plausibel.

Schließlich wurde ein weiterer Heizschritt bei 650 °C in einem Rohrofen in Argon-Atmosphäre durchgeführt. Hierzu wurden zwei weitere Proben verwendet, die gleichzeitig mit den zuvor beschriebenen ITO-Schichten abgeschieden wurden. Wird von typischen Sauerstoffverunreinigungen von wenigen ppm im verwendeten Argon ausgegangen, so entspricht das chemische Potential des Sauerstoffs ungefähr dem des Heizschritts bei 600 °C. In Übereinstimmung hiermit sind die Ladungsträgerkonzentrationen nach beiden Heizschritten nahezu identisch. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass der Gesamtdruck offensichtlich keinen großen Einfluss auf das Defektgleichgewicht hat.

Aus den Heizexperimenten können weitere wichtige Schlüsse für die zuvor beschriebenen Relaxationen der elektrischen Leitfähigkeit gezogen werden. Während Schichten, die mit reinem Argon prozessiert werden keine Änderung der Beweglichkeit zeigen, kann die Leitfähigkeitsänderung mit Sauerstoff abgeschiedener Schichten nicht zur Interpretation

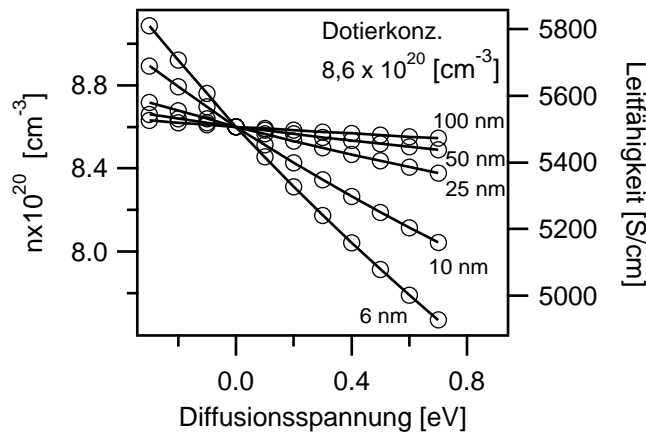


Abbildung 8.16: Berechnete Ladungsträgerkonzentrationen unterschiedlich dicker ITO-Schichten in Abhängigkeit der Bandverbiegung an der Oberfläche. Die numerischen Rechnungen erfolgten ohne Boltzmann-Näherung unter Annahme einer Dotierkonzentration von $8,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und der vollständigen Ionisation aller Donatoren. Die Leitfähigkeiten ergeben sich mit einer konstanten Beweglichkeit von $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

von Stöchiometrieänderungen herangezogen werden. Es muss mit deutlichen Variationen der Beweglichkeit gerechnet werden, so dass für die elektrische Relaxation direkt die Ladungsträgerkonzentration zu messen ist. Die Änderung der Beweglichkeit liegt im Bereich der beobachteten Schwankungen, wie sie z. B. in Zusammenhang mit Abbildung 8.11 und 8.12 (b) diskutiert wurden. Auch die mitunter starke Drift der Leitfähigkeit mit Sauerstoff hergestellter Proben könnte ein Hinweis auf eine sich ändernde Beweglichkeit sein. Allerdings bleibt die Ursache für die Mobilitätsänderung der oxidierten Probe nach Heizen bei 400°C unklar. Somit fällt auch eine Beurteilung schwer, ob plötzliche Schwankungen im Verlauf einzelner Relaxationsschritte auf eine Änderung der Beweglichkeit zurückzuführen sind. Messungen mit Hilfe der in dieser Arbeit konzipierten und aufgebauten Messplätze können hier Klarheit bringen.

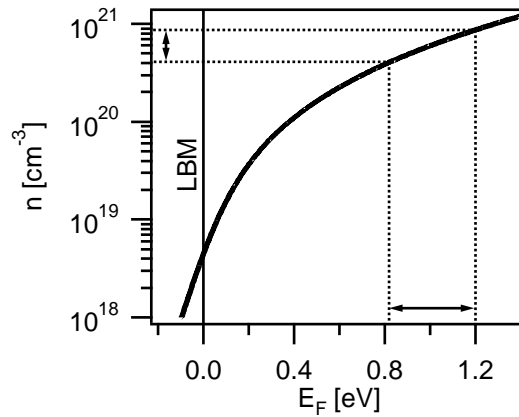
8.2.6. Oberflächeneffekte

Oberflächeneffekte wurden bereits für In_2O_3 -Schichten auf Seite 114 ff. diskutiert. Exemplarisch wurde der Einfluss einer Bandverbiegung an der Oberfläche auch für die ITO-Schicht in Abbildung 8.11 untersucht. Diese Schicht wurde unter reduzierenden Bedingungen abgeschieden und sollte nach den zuvor diskutierten Hall-Effekt-Messungen (siehe Seite 131 ff.) keine Änderungen der Beweglichkeit zeigen. Variationen in der Leitfähigkeit spiegeln folglich ausschließlich Änderungen der Ladungsträgerkonzentration wider. Für die Umrechnung wurde erneut ein Wert von $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ angenommen.

Die maximale Diffusionsspannung wurde wieder aus der Verschiebung des Fermi-Niveaus an der Oberfläche abgeleitet, die während Hochdruck-XPS-Messungen an ITO-Schichten auftreten. Bis auf die höhere Ladungsträgerkonzentration wurden alle Parameter beibehalten. Der Einfluss von Zinn auf die Zustandsdichte wurde nicht berücksichtigt, da die Abweichungen in den von Ágoston durchgeführten DFT-Rechnungen äußerst gering ausfallen.³

³Nach DFT-Rechnungen von Walsh *et al.* [283] ist der Einfluss der Sn-Dotierung auf die Zustandsdichte deutlich größer.

Abbildung 8.17: Numerisch berechnete Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit des Fermi-Niveaus bei 400 °C. Die Rechnung erfolgte ohne Boltzmann-Näherung und unter Berücksichtigung der Zustandsdichte für In_2O_3 . Die aus Leitfähigkeits-Relaxationen abgeschätzte Änderung der Ladungsträgerkonzentration einer dünnen ITO-Schicht und die sich daraus ergebende Variation des Fermi-Niveaus im Volumen sind markiert.



Das Ergebnis der numerischen Rechnungen ist in Abbildung 8.16 gezeigt. Für Schichtdicken größer als 50 nm sind die Änderungen der Ladungsträgerkonzentration mit der Diffusionsspannung äußerst gering. Da die Dicke der untersuchten ITO-Schicht 270 nm beträgt wird unmittelbar deutlich, dass die Ausbildung einer Raumladungszone an der Oberfläche keinen nennenswerten Einfluss auf die Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit haben kann. Selbst für die sehr dünnen epitaktischen Schichten auf YSZ mit Dicken von ~ 20 nm ist nur mit einer geringen Leitfähigkeitsänderung bei maximaler Diffusionsspannung zu rechnen. Variationen der Leitfähigkeit von bis zu 50 % können so für keine der untersuchten ITO-Schichten erklärt werden.

Weiterhin kann mit Hilfe der Hochdruck-XPS-Messungen und der in Abbildung 8.11 gezeigten Leitfähigkeits-Relaxation abgeschätzt werden, ob die Verschiebung des Fermi-Niveaus an der Oberfläche der im Volumen entspricht. Hierzu wurde für den Flachbandfall die Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit des Fermi-Niveaus numerisch berechnet. Die Rechnung erfolgte abermals ohne Boltzmann-Näherung für eine Temperatur von 400 °C und unter Berücksichtigung der Zustandsdichte von In_2O_3 . Die resultierende Kurve ist in Abbildung 8.17 zu sehen. Markiert ist der Bereich der Variation in n , der sich mit einer konstanten Beweglichkeit von $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ aus der gemessenen Relaxation der Leitfähigkeit ergibt. Wie der Auftragung zu entnehmen ist, ergibt sich hieraus eine Verschiebung des Fermi-Niveaus im Volumen von etwa 400 meV. Die in Hochdruck-XPS-Messungen beobachteten Änderungen des Fermi-Niveaus an der Oberfläche ähnlich präparierter ITO-Schichten betragen hingegen maximal 280 meV. Wird berücksichtigt, dass zum einen der Sauerstoffpartialdruckbereich in beiden Messungen nicht identisch ist und zum anderen Screening-Effekte⁴ für hohe Ladungsträgerkonzentrationen zu berücksichtigen sind, zeigen beide Werte im Rahmen dieser Abschätzung eine gute Übereinstimmung. Somit spiegeln die Verschiebungen des Fermi-Niveaus an der Oberfläche wahrscheinlich die Änderung der Position im Volumen wider.

⁴Die Bestimmung des Fermi-Niveaus an der Oberfläche erfolgte über die Bindungsenergie des In $3d_{5/2}$ -Rumpfniveaus in den Hochdruck-XPS-Messungen. Für hohe Lagen des Fermi-Niveaus kommt es allerdings zu einer Abschirmung des Photolochs durch freie Elektronen, so dass Änderungen der Bindungsenergie geringer als die Verschiebung des Fermi-Niveaus ausfallen [24].

8.2.7. Zusammenfassung und Diskussion

Ähnlich zu den Ergebnissen der In_2O_3 -Schichten zeigen die Messungen an ITO deutliche Unterschiede im Relaxationsverhalten. Die von Körber unter Normaldruck durchgeführte Messung entspricht weitgehend dem erwarteten Verlauf und zeigt mit einem Exponenten von $-1/8$ die von Frank und Köstlin [84] beobachtete p_{O_2} -Abhängigkeit, welche mit der Kompensation von Sn-Dotanden durch eine Komplexierung mit interstitiellem Sauerstoff erklärt werden kann (vgl. Reaktion 2.4). Demgegenüber kann für die in dieser Arbeit bei niedrigen Drücken relaxierten ITO-Schichten kein eindeutig linearer Zusammenhang in einer Brouwer-Auftragung festgestellt werden.

Besonders auffällig ist ein charakteristischer Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit nach Erhöhung oder Erniedrigung des Sauerstoffdrucks, der offensichtlich durch zwei gegenläufige Prozesse bestimmt wird und zu keiner monotonen Ab- bzw. Zunahme der Messwerte führt. Eine mögliche Erklärung könnte eine reversible Segregation von Zinn an Korngrenzen und Oberflächen polykristalliner Materialien [24, 26, 222, 223] darstellen. Eine Änderung der Beweglichkeit scheint als Erklärung wenig wahrscheinlich, da dieses Verhalten auch für reduzierte Proben beobachtet wird. Im Gegensatz zu oxidierten Schichten konnte für solche Proben gezeigt werden, dass keine ausgeprägte Änderung der Beweglichkeit nach langem Heizen bei 400 °C auftritt. Für eine abschließende Beurteilung müssten jedoch *in situ* Messungen der Beweglichkeit durchgeführt werden.

Wie bereits für die In_2O_3 -Schichten dargelegt, unterscheiden sich die Messungen der ITO-Schichten nicht nur im Gesamtdruck, sondern auch in der Temperatur. Außerdem wurden von Körber abermals MgO-Substrate verwendet, die zu epitaktischem Wachstum mit zwei unterschiedlich orientierten Domänen führen (siehe Kapitel 9.1). Hierin könnte ein weiterer Grund für die beobachteten Unterschiede zwischen den Messungen unter Normaldruck und den Untersuchungen in dieser Arbeit liegen. Zum einen ist nicht mit morphologischen Umordnungen epitaktischer Schichten zu rechnen. Allerdings zeigen Untersuchungen mittels Röntgenbeugung nur geringfügige Umordnungen der polykristallinen Proben (siehe Kapitel 9.2). Zum anderen berichten Behr *et al.* [284], dass die Sn-Löslichkeit in Einkristallen mit 8,2 mol% deutlich über der von Pulvern und keramischen Volumenproben liegt. Letztere zeigen in Übereinstimmung mit Untersuchungen an dünnen Schichten [24, 26, 222, 223] starke Sn-Segregationen an der Oberfläche. Mittels STEM basierter energiedispersiver Röntgenanalyse konnte die Bildung einer $\text{SnO}_2(\text{InO}_x)$ -Phase für Konzentrationen > 4 mol% nachgewiesen werden. Der Grund für die unterschiedliche Löslichkeit bleibt vorerst unklar, könnte jedoch ggf. mit dem hohen Ordnungsgrad einkristalliner Proben oder einem höheren Gehalt an interstitiellem Sauerstoff aufgrund sauerstoffreicherer Präparationsbedingungen zusammenhängen. Es stellt sich somit die Frage, ob Sn-reiche Ausscheidungen für die beobachteten Unterschiede der Relaxationen zwischen den epitaktischen Schichten und den in dieser Arbeit präparierten polykristallinen Proben verantwortlich sind.

Die Präparation erfolgte in beiden Fällen mit einem hohen Sn-Anteil von 9 mol%. Wie bereits ausführlich diskutiert, muss in diesem Fall von einer p_{O_2} -abhängigen Sn-Anreicherung an Oberflächen der polykristallinen Materialien ausgegangen werden. XPS-Messungen von Hohmann [216] an epitaktischen ITO-Schichten zeigen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Behr *et al.* [284], dass die Sn-Konzentration an der Oberfläche nur geringfügig gegenüber der polykristallinen Schichten erhöht ist. Im Vergleich zu Proben, die unter oxidierenden Bedingungen prozessiert wurden ist der Sn-Anteil epitaktischer Proben nur um 0,2–0,4 Kat.% erhöht. Für polykristalline Filme, die unter reduzierenden Bedingungen hergestellt wurden, misst Gassenbauer [24] hingegen um 5 Kat.% erhöhte Sn-Konzentrationen an der Oberfläche. Somit liegt der Schluss nahe, dass auch in dünnen epitaktischen Schichten die Sn-Löslichkeit höher ist. Zu berücksichtigen bleibt jedoch, dass die verwendete Abscheiderate für die polykristallinen Schichten deutlich größer ist und der Oxidationsgrad der reduzierten Schichten somit voneinander abweichen kann. Eine abschließende Beurteilung steht folglich aus. Gegen die Vermutung, dass eine höhere Sn-Löslichkeit auch in epitaktischen Proben vorliegt, sprechen jedoch die Leitfähigkeitsrelaxationen der auf YSZ abgeschiedenen ITO-Schichten. Wird angenommen, dass der zweite Prozess mit größerer Zeitkonstante der Sn-Diffusion zuzuschreiben ist, dürfte dieser nicht während der Messung der epitaktischen ITO-Proben auftreten. Dies ist jedoch der Fall (vgl. Abbildung 8.13).

Bilden sich Sn-reiche Ausscheidungen auch im Fall der quasi-epitaktischen ITO-Schichten auf MgO, so könnte das unterschiedliche Verhalten auf die Temperaturdifferenz der Messungen unter Normaldruck und bei niedrigen Drücken zurückzuführen sein. Untersuchungen mittels Hochdruck-XPS [24, 26] bei 400 °C zeigen eindeutig die Reversibilität der Sn-Anreicherung an der Oberfläche. Sich eventuell bildende Ausscheidungen können folglich thermodynamisch nicht stabil sein. Es ist allerdings möglich, dass das überschüssige Zinn bei höheren Temperaturen in Form stabiler Phasen ausgeschieden wird. Denkbar wäre z. B. die Bildung von SnO_2 -Ausscheidungen an Korngrenzen und Oberflächen, so dass eine Beeinflussung der Leitfähigkeitsmessungen nicht mehr stattfindet. Um diese Hypothese näher zu untersuchen, werden derzeit TEM-Messungen von Hohmann durchgeführt.

Der diskutierte Sn-Einfluss steht nicht im Widerspruch mit Leitfähigkeits-Relaxationen anderer Autoren [37, 84–86], die Gleichgewichtsverhalten mit einem Exponenten von $-1/8$ für ITO beobachten. In diesen Arbeiten wurden vornehmlich keramische Volumenproben untersucht. Diese weisen geringere Dotierkonzentrationen auf, als die in dieser Arbeit untersuchten Schichten. Die Löslichkeitsgrenze wird somit im gewählten p_{O_2} -Bereich der Messungen voraussichtlich nicht überschritten. Außerdem findet der Sinterprozess bereits bei sehr hohen Temperaturen statt, so dass auch die Bildung stabiler Ausscheidungen erfolgen könnte. Die ITO-Schichten von Frank und Köstlin [84] sind zwar sehr hoch dotiert (1–20 At.%), allerdings fanden ihre Messungen nach Heizen bei 500 °C und damit ebenfalls bei höheren Temperaturen statt.

Wie bereits angesprochen, müssen strukturelle Untersuchungen die noch offenen Fragen klären. Röntgenbeugung an polykristallinen Schichten liefert keine Hinweise auf SnO_2 -Ausscheidungen (siehe Kapitel 9.2). Allerdings ist zu erwarten, dass es sich um nanokristalline Ausscheidungen handelt, so dass an dieser Stelle TEM-Messungen vorzuziehen sind.

Der Einfluss von Wasserstoff auf die Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit der bei niedrigen Drücken gemessenen ITO-Proben ist aufgrund der hohen Dotierung der Schichten unwahrscheinlich. Ebenso konnte gezeigt werden, dass Oberflächeneffekte keinen signifikanten Einfluss auf die Ladungsträgerkonzentration der Schichten haben. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks variierende Korngrenzbarrieren auftreten. Hall-Effekt-Messungen deuten jedoch nur auf eine Änderung der Beweglichkeit für Schichten hin, die mit Sauerstoff im Prozessgas abgeschieden wurden. Eine abschließende Beurteilung kann jedoch nur basierend auf *in situ*-Messungen der Beweglichkeit erfolgen.

Anhand der durchgeführten Leitfähigkeits-Relaxationen werden nach Wissen des Autors in dieser Arbeit erstmals experimentell bestimmte Diffusionskoeffizienten für ITO veröffentlicht. Die Werte zeigen dabei kaum Unterschiede zu den Diffusionskoeffizienten, die an In_2O_3 -Schichten bestimmt wurden und stimmen unter Berücksichtigung der Temperaturdifferenzen offenbar gut mit den von Wirtz und Takiar [34] publizierten Werten für Zr-dotiertes In_2O_3 überein. Die Weiterentwicklung und der erfolgte Ausbau der Messkapazitäten erlaubt es in Zukunft auch umfangreichere und detailliertere Untersuchungen bei höheren Temperaturen durchzuführen.

8.3. Fazit

Zielsetzung dieser Arbeit ist die Untersuchung des Sauerstoffaustauschs oxidischer Materialien. Hierzu wurde u. a. die Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit von undotiertem und Sn-dotiertem In_2O_3 gemessen. Die betrachteten polykristallinen Schichten erwiesen sich dabei als unerwartet komplizierte Materialien. So kann häufig die Zeit, um stationäre Leitfähigkeiten zu erreichen, nicht in vertretbarem Rahmen aufgebracht werden. Mitunter überlagern sich auch mehrere Prozesse. Klare Aussagen über die Gleichgewichtskonzentrationen der Ladungsträger können deshalb nicht getroffen werden. Im Folgenden werden deshalb die diskutierten Einflussfaktoren nochmals zusammengefasst und Ansätze für zukünftige Untersuchungen genannt:

- Vor allem bei niedrigen **Substrattemperaturen** wurden die genannten Schwierigkeiten beobachtet. Zukünftige Untersuchungen sollten daher systematisch in einem größeren Temperaturbereich durchgeführt werden, auch wenn theoretische Betrachtungen [23, 239] zeigen, dass bei den verwendeten Temperaturen die Diffusion den

Sauerstoffaustausch nicht limitiert. Die hierfür nötigen Messkapazitäten wurden geschaffen.

- Es wird vermutet, dass die **Mikrostruktur** einen Einfluss auf das Relaxationsverhalten der Materialien hat. Daher sind zukünftig *in situ*-Messungen des Hall-Effekts zur Untersuchung von Mobilitätsänderungen unerlässlich. Die erforderlichen Messstände wurden hierfür aufgebaut. Begleitend sollten systematisch strukturelle XRD- und TEM-Untersuchungen durchgeführt werden. Neben der Wahl der Abscheidebedingungen erlaubt schließlich die zusätzliche Verwendung unterschiedlicher Substrate, die Morphologie der Schichten gezielt zu variieren (epitaktische vs. polykristalline Schichten).
- Die Relaxationsmessungen an ITO lassen vermuten, dass die **Sn-Löslichkeit** in Abhängigkeit des Oxidationszustands der Proben variiert. Eine systematische Änderung des Sn-Gehalts der Schichten kann wichtige Informationen zur Beantwortung dieser Frage liefern. Zusätzlich scheint die Untersuchung anderer Dotierstoffe wie z. B. Zr und Ti sinnvoll. Die Relaxationsmessungen sollten dabei systematisch durch XPS- und TEM-Messungen ergänzt werden.

9. Struktur

Um die im vorangegangenen Kapitel 8 aufgeworfene Frage eines möglichen Einflusses struktureller Änderungen der polykristallinen In_2O_3 - und ITO-Schichten auf die Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit näher zu beleuchten, wurden einzelne Schichten mittels Röntgenbeugung untersucht. Die Messungen erfolgten parallel zu den bereits vorgestellten Hall-Effekt-Experimenten an denselben ITO-Schichten (siehe Kapitel 8.2.5). Für ein besseres Verständnis der deutlichen Unterschiede im Relaxationsverhalten wurden zusätzlich zu den polykristallinen Proben dünne Filme auf MgO-Einkristallen mittels Röntgenbeugung untersucht.

9.1. In_2O_3 -Schichten auf MgO-Einkristallen

Die hier präsentierten strukturellen Untersuchungen der auf MgO-Einkristallen abgeschiedenen In_2O_3 - und ITO-Schichten wurden mit Proben durchgeführt, die von Körper präpariert wurden. Die Abscheidung erfolgte zusammen mit den in Kapitel 8 beschriebenen, ebenfalls auf MgO-Einkristallen deponierten Schichten unter gleichen Präparationsbedingungen in der *Oxidkammer II*. Somit wird von einer guten Vergleichbarkeit der Wachstumsbedingungen und resultierenden Strukturen ausgegangen. Zudem stammen die [001]-orientierten Substrate aus derselben Charge. Einer weiteren Behandlung wurden die Proben nicht unterzogen. Die Parameter der Abscheidung sind im Folgenden nochmals aufgeführt:

- RF-Anregung mit 25 W Leistung
- 100 % Argon
- 0,5 Pa Gesamtdruck
- 7 cm Abstand zwischen Target und Substrat
- 400 °C Substrattemperatur
- Schichtdicke 200–300 nm

Diffraktogramme der beiden Proben sind in Abbildung 9.1, zusammen mit den relativen Intensitäten für kubisches In_2O_3 , zu sehen. Die Messungen erfolgten in ω - 2θ -Geometrie und bei $\omega = 5^\circ$ (GIXRD). Auf eine Korrektur der Daten mit den Absorptionsfaktoren der beiden Beugungsgeometrien wurde an dieser Stelle verzichtet. Es fällt auf, dass in der linearen Darstellung nur 222-, 444-, 004- und 008-Reflexe in den Diffraktogrammen der

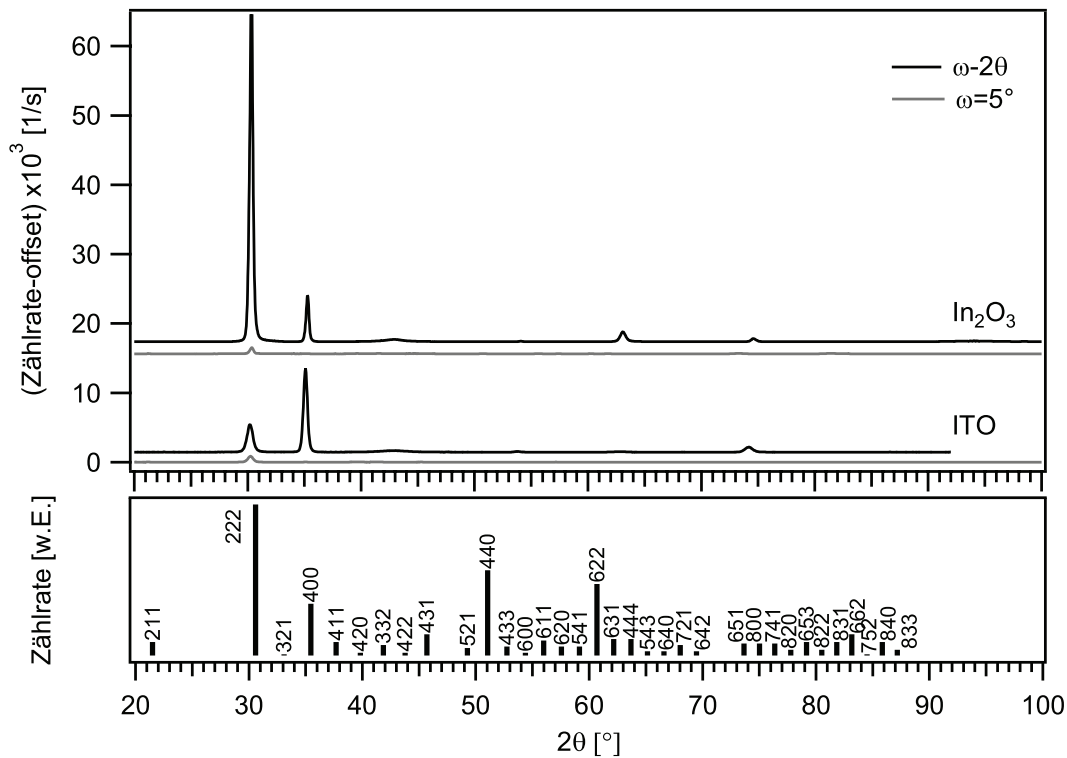


Abbildung 9.1.: Diffraktogramme kathodenzerstäubter In_2O_3 und ITO-Schichten auf [001]-orientierten MgO-Einkristallen (oben). Die Messungen erfolgten in ω -2 θ -Geometrie (schwarz) und unter streifendem Einfall bei $\omega = 5^\circ$ (grau). Reflexlagen und Intensitäten eines In_2O_3 -Pulvers (ICDD, PDF-88-2160) sind ebenfalls zum Vergleich dargestellt (unten).

beiden Proben zu beobachten sind. Darüber hinaus liegen die maximalen Zählraten ungefähr eine Größenordnung über denen polykristalliner Filme vergleichbarer Dicke. Dies deutet auf zwei extrem starke Vorzugsorientierungen hin. In Übereinstimmung hiermit wird unter streifendem Einfall für beide Proben ein dramatischer Einbruch der Intensität verzeichnet.¹

Um kleinere Reflexe in den Diffraktogrammen hervorzuheben ist in Abbildung 9.2 die Quadratwurzel der Zählrate gegen 2θ aufgetragen. Neben den 002- und 004-Reflexen des Substrats, die aufgrund fehlender Zentrierung² sehr intensitätsschwach sind, zeigen die ω -2 θ -Messungen auch in dieser Auftragung ausschließlich 00l- und hhh-Reflexe. In den Diffraktogrammen, die unter $\omega = 5^\circ$ gemessen wurden, sind nun weitere Reflexe zu erkennen, die jedoch alle sehr geringe Zählraten aufweisen.

Wie die ω -2 θ -Messungen zeigen, liegen offensichtlich für beide Proben ausschließlich {00l}- als auch {hhh}-Ebenen parallel zur Oberfläche vor. Zusammen mit dem Ein-

¹Neben dem Einfluss des Absorptionsfaktors ist grundsätzlich zu beachten, dass unter streifendem Einfall die Justage der Proben in z-Richtung des Goniometers großen Einfluss auf die Zählrate hat und der Vergleich absoluter Intensitäten daher nur eingeschränkt zulässig ist.

²Bereits geringste Fehlorientierungen in χ oder ω während der Montage führen aufgrund der scharfen Reflexe eines Einkristalls zu einer starken Intensitätsabnahme.

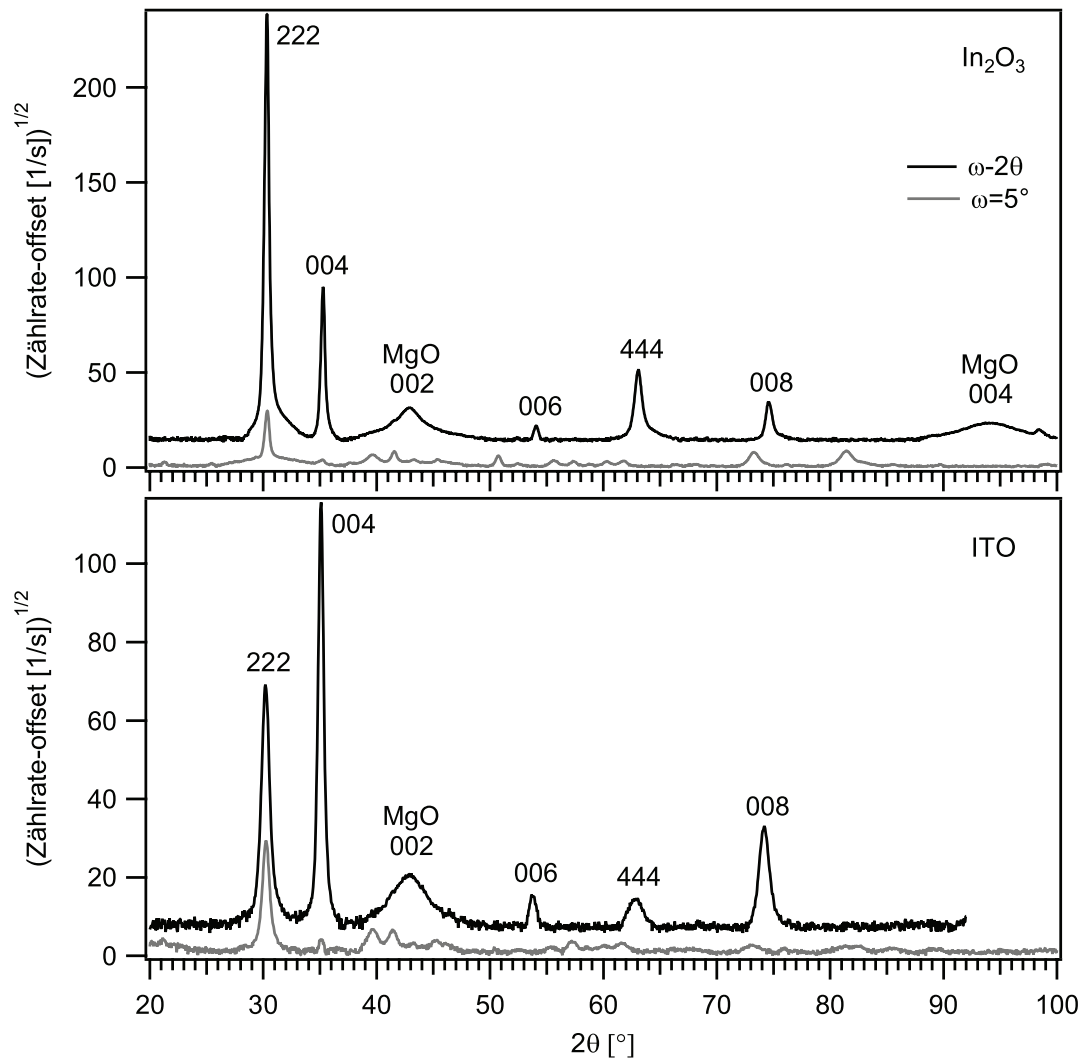


Abbildung 9.2.: Diffraktogramme kathodenzerstäubter In_2O_3 - (oben) und ITO-Schichten (unten) auf [001]-orientierten MgO -Einkristallen. Die Messungen erfolgten in ω - 2θ -Geometrie (schwarz) und unter streifendem Einfall bei $\omega=5^\circ$ (grau). Kleinere Reflexe werden erst durch die Auftragung von \sqrt{I} gegen 2θ sichtbar.

bruch der Zählrate unter streifendem Einfall weist diese Beobachtung auf jeweils zwei Domänen mit unterschiedlichen, stark ausgeprägten Vorzugsorientierungen senkrecht zu den beiden Probenoberflächen hin:

$$\text{In}_2\text{O}_3/\text{ITO} (001) \parallel \text{MgO} (001) \quad (9.1a)$$

$$\text{In}_2\text{O}_3/\text{ITO} (111) \parallel \text{MgO} (001) \quad (9.1b)$$

Die Abnahme der Intensität bei festem Einfallswinkel ist dabei auf den sich drehenden Streuvektor zurückzuführen, also die Verkippung der zur Beugung beitragenden Netzebenen um $\theta - \omega$ gegenüber der Probenoberfläche (siehe Abschnitt 4.4.3). Je ausgeprägter die Textur, desto größer ist folglich auch der Intensitätsunterschied zwischen den beiden Messungen. Bestätigt wurde dies anhand von χ -Scans und Rocking-Kurven des 004- und

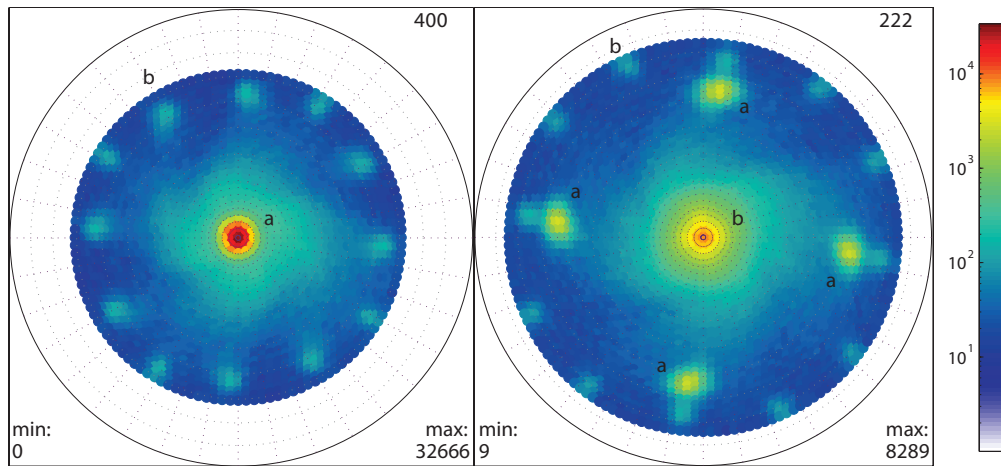


Abbildung 9.3.: Polfiguren des 004- und 222-Reflexes einer kathodenzerstäubten ITO-Schicht auf einem MgO-Einkristall in logarithmischer Darstellung. Eine Korrektur des Untergrunds und der Defokussierung wurde nicht durchgeführt. Mit a und b markierte Intensitätsmaxima weisen auf zwei Domänen der Orientierungen 9.2a bzw. 9.2b hin (siehe Text).

222-Reflexes der ITO-Probe (nicht gezeigt).

Eine weitere Vorzugsorientierung der Schichten in der Filmebene konnte aufgrund der einkristallinen MgO-Substrate nicht ausgeschlossen werden. Um diese Frage zu klären, wurden schließlich Polfiguren des 004- und 222-Reflexes der ITO-Schicht aufgenommen. Die Ergebnisse sind in logarithmischer Darstellung in Abbildung 9.3 gezeigt. Eine Korrektur des Untergrunds und der Defokussierung wurde nicht durchgeführt. Die beiden Orientierungen 9.1a und 9.1b sind anhand der sehr scharfen Reflexe im Zentrum der beiden Polfiguren bei $\chi = 0^\circ$ deutlich zu erkennen. Eine Orientierung der Kristallite auch in der Filmebene wird durch die fehlende Rotationssymmetrie bestätigt.

In der 222-Polfigur finden sich neben dem Reflex bei $\chi = 0^\circ$ (Orientierung 9.1b) vier weitere relativ intensive Reflexe unter $\chi \approx 55^\circ$ im Abstand von $\Delta\phi = 90^\circ$. Diese Reflexe können Kristalliten der Orientierung 9.1a zugeordnet werden. Im kubischen Kristallsystem nehmen die [001]- und [111]-Richtung einen Winkel von $54,7^\circ$ ein. Dies entspricht dem beobachteten Wert von χ . Zudem ist die [001]-Richtung eine vierzählige Drehachse, die für die Orientierung 9.1a mit der Rotationsachse des ϕ -Kreises zusammenfällt. Kristallite, deren 001-Ebenen parallel zur Substratoberfläche liegen wachsen also offensichtlich epitaktisch auf. Da das verwendete Diffraktometer für Einkristalluntersuchungen nicht geeignet ist, konnte die Orientierungsbeziehung zwischen Schicht und Substrat jedoch nicht untersucht werden.

Verschiedene Autoren haben ebenfalls epitaktisches Wachstum von dotierten und undotierten In_2O_3 -Filmen auf [001]-orientierten MgO-Einkristallen beobachtet [224, 285–288]. Es wird übereinstimmend davon ausgegangen, dass ITO-Kristallite der Orientierung 9.1a

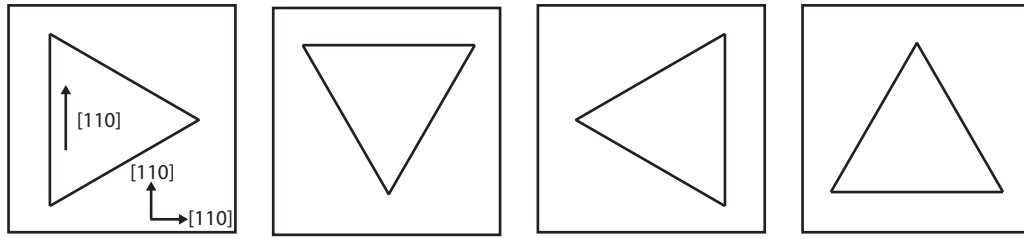


Abbildung 9.4.: Schematische Darstellung der vier möglichen Orientierungen einer (111)- auf einer (001)-Ebene unter Voraussetzung kubischer Symmetrie und paralleler $\langle 110 \rangle$ -Richtungen (nach [285], mit freundlicher Genehmigung von D. Hesse und Elsevier).

relativ zum Substrat wie folgt ausgerichtet sind [224, 285, 286]:

$$\text{In}_2\text{O}_3/\text{ITO} (001) \parallel \text{MgO} (001) \quad \text{und} \quad \text{In}_2\text{O}_3/\text{ITO} [100] \parallel \text{MgO} [100] \quad (9.2a)$$

Tarsa *et al.* [224] konnten diese Orientierungsbeziehung anhand von RHEED-Aufnahmen³ mittels PLD abgeschiedener In_2O_3 -Schichten nachweisen. Auch Sieber *et al.* [285] haben dieselbe Orientierung durch Elektronen Beugung (SAED⁴) an epitaktischen In_2O_3 -Schichten bestätigt. Ausgehend von den Gitterkonstanten der beiden Materialien ($a_{\text{In}_2\text{O}_3} = 10,117 \text{ \AA}$ [289], $a_{\text{MgO}} = 4,211 \text{ \AA}$ (ICDD, PDF-01-076-2583)) beträgt die resultierende Fehlpassung 4,0 %. Zu vergleichen ist hierfür der Abstand zwischen fünf MgO-(200)- und vier In_2O_3 -(400)-Ebenen [285].

Neben Kristalliten der Orientierung 9.2a zeigt die hier untersuchte ITO-Schicht auch Domänen der Ausrichtung 9.1b, welche ebenfalls in der Literatur beschrieben wird [285, 288]. Die zwölf 400-Reflexe in Abbildung 9.3, die unter $\chi \approx 55^\circ$ in regelmäßigen Abständen von $\Delta\phi \approx 30^\circ$ auftreten, können Kristalliten dieser Orientierung zugeordnet werden. Dies steht im Einklang mit den relativ geringen Intensitäten dieser Reflexe. Der beobachtete Wert von χ entspricht abermals dem Winkel zwischen der [111] und der [001] Richtung von $54,7^\circ$. Das Auftreten der Reflexe kann somit auf $\{100\}$ -Ebenen von Kristalliten der Orientierung 9.1b zurückgeführt werden. Für die so orientierten Domänen fällt die [111] Richtung mit der Rotationsachse des ϕ -Kreises zusammen. Im kubischen Kristallsystem stellt sie eine dreizählige Drehachse dar. Das Auftreten von zwölf anstelle von nur drei Reflexen kann jedoch durch vier äquivalente Orientierungen in der Schichtebene erklärt werden, wie in Abbildung 9.4 schematisch skizziert [285, 288]. Die vier Orientierungen lassen sich durch schrittweise Rotation um $\Delta\phi = 90^\circ$ ineinander überführen, so dass bei Vorliegen aller vier Orientierungen gleichzeitig jeweils nach $\Delta\phi = 30^\circ$ $\{100\}$ -Ebenen in Reflexionsstellung kommen. Kristallite der Orientierung 9.1b weisen somit wahrscheinlich folgende strukturelle Beziehung zum Substrat auf, die von Sieber *et al.* [285] für

³engl.: *reflection high energy electron diffraction*

⁴engl.: *selected area electron diffraction* (Beugungsmethode im Transmissionselektronenmikroskop)

In₂O₃-Schichten nachgewiesen wurde:

$$\text{In}_2\text{O}_3/\text{ITO} (111) \parallel \text{MgO} (001) \quad \text{und} \quad \text{In}_2\text{O}_3/\text{ITO} [\bar{1}\bar{1}0] \parallel \text{MgO} \langle 110 \rangle \quad (9.2b)$$

In der 222-Polfigur finden sich zwölf weitere sehr schwache Reflexe bei $\chi \approx 70^\circ$. Diese gehören ebenfalls zur Orientierung 9.2b, da aufgrund der festen Winkelbeziehungen zwischen den $\langle 111 \rangle$ Richtungen nach $70,5^\circ$ erneut 222-Reflexe auftreten müssen. Aufgrund der vier möglichen Orientierungen der (111)-Netzebenen des Films auf der (001)-Oberfläche des Substrats finden sich allerdings auch hier zwölf anstelle von drei 222-Reflexen.

Wie für die Orientierung 9.2a ergibt sich ebenfalls eine Fehlpassung von 4,0 % für Kristallite der Orientierung 9.2b. Hierfür ist der Abstand zwischen vier In₂O₃-(440)- und fünf MgO-(220)-Netzebenen zu vergleichen [285]. Ohne genauere Betrachtungen der Koinzidenzgitter der beiden Grenzflächen scheint aufgrund der Fehlpassung keine der beiden Orientierungen 9.2a und 9.2b bevorzugt. Es fällt jedoch auf, dass für die hier untersuchten Proben jeweils eine Ausrichtung deutlich dominiert, wie anhand der relativen Intensitäten in den ω -2 θ -Diffraktogrammen zu erkennen ist.⁵

Es wird vorgeschlagen, dass die Unterschiede der relativen Intensitäten des 222- und 004-Reflexes zwischen der In₂O₃- und ITO-Probe mit verschiedenen Oberflächenenergien des dotierten und undotierten Materials zu erklären sind. Wie bereits in Kapitel 7.1.3 für polykristalline Schichten diskutiert, wird basierend auf DFT-Rechnungen und umfangreichen Messungen der Oberflächenpotentiale davon ausgegangen, dass kathodenzerstäubte In₂O₃-Schichten unter reduzierenden Bedingungen vornehmlich $\{111\}$ -Oberflächen aufweisen, während ITO-Schichten unter gleichen Depositionsbedingungen vermutlich überwiegend $\{100\}$ -Oberflächen ausbilden [30]. Die hier beobachteten Unterschiede in den relativen Volumenanteilen der beiden Orientierungen 9.2a und 9.2b lassen sich so trotz gleicher Fehlpassung und vergleichbarer Depositionsbedingungen erklären. Aufgrund der hohen Sn-Dotierung wird die (001)-Oberfläche stabilisiert und die ITO-Probe zeigt vornehmlich Domänen der Orientierung 9.2a. Das gleichzeitige Auftreten beider Orientierungen spricht hierbei für eine Abscheidung im Übergangsbereich von mittleren zu hohen chemischen Potentialen des Sauerstoffs (siehe Übergang B \leftrightarrow C in Abbildung 7.2b). Unter gleichen Depositionsbedingungen (vergleichbares chemisches Potential des Sauerstoffs) ist die Ausbildung einer (001)-Oberfläche für die undotierte Schicht allerdings energetisch ungünstiger und ein deutlich größerer Teil der Kristallite wächst mit der Orientierung 9.2b auf. Dies ist möglich, weil zum Beispiel im Gegensatz zum Wachstum auf [001]-orientiertem YSZ die In₂O₃-Schicht auf dem MgO-Substrat auch mit der (111)-Ebene parallel zur Oberfläche ohne Verlust der epitaktischen Beziehung zum Substrat aufwachsen kann.

⁵Es wird davon ausgegangen, dass auch die In₂O₃-Schicht auf dem MgO-Substrat epitaktisch aufgewachsen ist.

In der Literatur werden sowohl In_2O_3 -Schichten auf MgO-Einkristallen beschrieben, die ausschließlich eine der zwei Orientierungen 9.2a und 9.2b zeigen [224, 286, 288], als auch solche mit Domänen beider Orientierung [285, 287]. Für viele der in diesen Arbeiten verwendeten Depositionsmethoden (Laserstrahlverdampfen, reaktive Kathodenzerstäubung) findet die Abscheidung der Schichten nicht im thermodynamischen Gleichgewicht statt, so dass es schwer fällt die theoretischen Voraussagen zu den Oberflächenstabilitäten in Kapitel 7.1 mit den strukturellen Daten in den Publikationen zu vergleichen. Hierfür müsste ein effektives chemisches Potential des Sauerstoffs während der Abscheidung bekannt sein, um die Präparation einem der Bereiche in Abbildung 7.2 zuordnen zu können.

Interessante Beobachtungen wurden jedoch von Sieber *et al.* [285] für undotiertes In_2O_3 gemacht. Ihre auf MgO abgeschiedenen Schichten weisen nach Deposition bei hohen Substrattemperaturen fast ausschließlich Domänen der Orientierung 9.2b auf. Mit fallender Substrattemperatur nimmt der Anteil der Orientierung 9.2a stark zu. Der bisherigen Argumentation folgend, kann diese Beobachtung als Hinweis auf stabilere $\{111\}$ -Oberflächen unter reduzierenden Bedingungen (hohe Temperatur) und eine zunehmende Destabilisierung mit steigendem chemischem Potential des Sauerstoffs (sinkende Temperatur) gesehen werden (entsprechend einem Übergang von Bereich B nach C in Abbildung 7.2). Dies steht in Einklang mit dem in Kapitel 7.1.3 beschriebenen leichten Anstieg des Ionisationspotentials polykristalliner In_2O_3 -Schichten unter oxidierenden Bedingungen (siehe Abbildung 7.6). Dieser Trend wurde einem graduellen Übergang von einer $\langle 111 \rangle$ - zu einer $\langle 001 \rangle$ -Orientierung der Oberflächen mit steigendem chemischem Potential des Sauerstoffs zugeschrieben. Es muss allerdings darauf verwiesen werden, dass die In_2O_3 -Filme von Sieber *et al.* mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) hergestellt wurden und sich folglich die Präparationsbedingungen im Vergleich zu denen kathodenzerstäubter Schichten stark unterscheiden. Entsprechend den Ausführungen in Kapitel 7.1.2 scheint der Bereich C in Abbildung 7.6a außerdem nur mit nicht-Gleichgewichtsprozessen erreichbar. Inwieweit die Depositionsbedingungen von Sieber *et al.* dennoch eine Abscheidung im Bereich C ermöglichen ist unklar.

Die Ausführungen machen deutlich, dass die Deposition auf $[001]$ -orientierten MgO-Substraten ein weiteres System zur Untersuchung der Oberflächenstabilitäten dotierter und undotierter In_2O_3 -Filme darstellt. Besonders interessant ist hierbei, dass offensichtlich das Substrat epitaktisches Wachstum beider relevanten Orientierungen gleichermaßen begünstigt. So könnten strukturelle Untersuchungen in Kombination mit Messungen der Oberflächenpotentiale an Schichten, die mit variierenden chemischen Potentialen des Sauerstoffs hergestellt wurden, zu einem vertieften Verständnis beitragen.

9.2. polykristalline ITO-Schichten

Strukturelle Untersuchungen vor und nach Heizen unter verschiedenen Bedingungen wurden mit den in Kapitel 8.2.5 beschriebenen polykristallinen ITO-Proben durchgeführt. Details zu den Abscheidungen und Behandlungen finden sich auf Seite 131 ff. Die Messungen erfolgten in ω -2 θ -Geometrie und unter streifendem Einfall ($\omega = 5^\circ$). Außerdem wurden Texturmessungen an den geheizten Schichten durchgeführt.

9.2.1. reduzierte ITO-Schichten

Die Diffraktogramme der unter reduzierenden Bedingungen deponierten ITO-Schichten sind in Abbildung 9.5 zu sehen. Nach erfolgter Untergrundkorrektur wurden die Diffraktogramme zur besseren Vergleichbarkeit zunächst mit den jeweiligen Absorptionsfaktoren korrigiert (siehe Kapitel 4.4.4 sowie Abbildung 4.17) und anschließend normiert. In allen Messungen treten ausschließlich Reflexe auf, die der kubischen Bixbyite Struktur des In_2O_3 zugeordnet werden können. Ausnahmen stellen markierte Reflexe bei $28,4^\circ$ und $29,3^\circ$ dar. Diese entstammen nicht dem verwendeten Aufbau⁶, was anhand von Vergleichsmessungen sichergestellt wurde. Es handelt sich somit wahrscheinlich um Verunreinigungen oder Fremdphasen in der untersuchten Schicht.

Da die beiden Reflexe kein festes Intensitätsverhältnis aufweisen, liegen zwei verschiedene Phasen vor. Die Zuordnung anhand nur eines Reflexes gestaltet sich allerdings sehr schwierig. Eine eindeutige Bestimmung ist daher nicht möglich. Der Reflex bei $29,3^\circ$ kann ggf. auf Verunreinigungen mit Natrium (ICDD, PDF-04-006-6875) zurückgeführt werden. Auffällig ist, dass der Reflex bei $28,4^\circ$ unabhängig von den hier beschriebenen Experimenten auch von Hohmann [290] für reduzierte ITO-Proben beobachtet wurde. Eine gute Übereinstimmung findet sich für eine orthorombische SnO-Modifikation, deren mit Abstand stärkster Reflex bei etwa $28,6^\circ$ liegt (ICDD, PDF-00-013-0111 und PDF-04-007-0731). Das Auftreten von SnO unter stark reduzierenden Bedingungen scheint vor dem Hintergrund der Sn-Segregation an ITO-Oberflächen [24, 26, 222, 223] durchaus wahrscheinlich. Außerdem steht die Intensitätsabnahme nach Heizen in Sauerstoff in Einklang mit der Disproportionierung von SnO bei höheren Temperaturen [94] und der größeren Löslichkeit von Zinn in In_2O_3 unter oxidierenden Bedingungen [24, 26]. Gegen das Vorliegen einer SnO-Phase spricht jedoch das Auftreten des Reflexes auch mit Sauerstoff im Prozessgas. DFT-Rechnungen mit den in der PDF-Karte 04-007-0731 aufgeführten Strukturdaten zeigen zudem, dass diese Modifikation in die α -Modifikation des SnO relaxiert und damit nicht stabil ist [237]. Eine abschließende Beurteilung ist somit an dieser Stelle nicht möglich.

⁶Durch Überstrahlen der Probe kann es z. B. zu Beugung am Probenträger kommen.

Weiterhin muss davon ausgegangen werden, dass die für die Hall-Effekt-Messungen aufgebrauchten Platin-Kontakte zu weiteren Reflexen in den Diffraktogrammen führen. Der intensivste 111-Reflex des Platin und der 420-Reflex des ITO treten fast unter demselben Beugungswinkel auf. Die großen Intensitätsunterschiede dieses Reflex zwischen den verschiedenen Messungen können folglich auch durch abweichende Positionierungen der Proben auf dem Halter des Diffraktometers herrühren und werden deshalb in der folgenden Diskussion nicht weiter berücksichtigt.

Ein Vergleich der relativen Intensitäten einer Pulverprobe (Abbildung 9.5) mit denen der symmetrischen Messungen zeigt, dass der 400-Reflex der ITO-Filme deutlich höhere Zählraten aufweist, als für eine statistische Kornorientierung zu erwarten. Der im Pulver intensivste 222-Reflex ist hingegen sehr schwach. Nach dem 400-Reflex besitzen die 440- und 622-Reflexe die höchsten Zählraten.

Die Dominanz des 400-Reflexes in den ω - 2θ -Messungen lässt vermuten, dass eine ausgeprägte Textur vorliegt. Entgegen dieser Annahme sind jedoch unter streifendem Einfall qualitativ kaum Änderungen in den Diffraktogrammen auszumachen. Aufgrund der Drehung des Streuvektors um $\theta - 5^\circ$, kann folglich keine ausgeprägte Textur vorhanden sein (vergleiche beispielhaft mit Abbildung 9.1). Rockingkurven des 400-Reflexes (nicht gezeigt) lassen auf eine nahezu statistische Orientierung der Körner schließen. Diese auf den ersten Blick widersprüchlichen Ergebnisse gaben Anlass für weitere Texturmessungen, die an späterer Stelle diskutiert werden (siehe Abschnitt 9.2.3).

Hinweise auf morphologische Änderungen gibt ein quantitativer Vergleich der relativen Intensitäten zwischen den Diffraktogrammen, die vor und nach den verschiedenen Heizschritten aufgenommenen wurden. Hierzu wurde zunächst eine Untergrundkorrektur der einzelnen Diffraktogramme und anschließend die Anpassung der Reflexe mittels pseudo-Voigt-Funktionen durchgeführt. Aufgrund der Messung mit $\text{Cu-K}\alpha_1$ - und $\text{K}\alpha_2$ -Strahlung erfolgte die Anpassung mit zwei Komponenten. Eine Korrektur mit den Absorptionsfaktoren wurde nicht durchgeführt, da die verwendete Software eine Korrektur nicht zulässt.

Abbildung 9.6 zeigt das so bestimmte Intensitätsverhältnis $I(hkl)/I_{(400)}$ der $\text{K}\alpha_1$ -Komponenten für ausgewählte Reflexe. In den ω - 2θ -Messungen sind kaum Änderungen zu sehen. Einzig der 211- und 222-Reflex nehmen nach ~ 300 h Heizen bei 400°C und einem Sauerstoffpartialdruck von $0,1\text{ Pa}$ zu. Es sei allerdings angemerkt, dass im Fall des 211-Reflexes mit großen Fehlern durch die Untergrundkorrektur zu rechnen ist, so dass nur eine geringfügige Zunahme des 222-Reflexes sicher festgestellt werden kann. In Anbetracht der Unsicherheit gerade bei der Korrektur des Untergrunds mehrerer überlappender Reflexe, sind keine weiteren Änderungen in den Diffraktogrammen der symmetrischen Messungen auszumachen. Deutliche Variationen werden hingegen unter streifendem Einfall verzeichnet. Auch eine visuelle Überprüfung der Ausgangsdaten bestätigt eine deutliche Zunahme

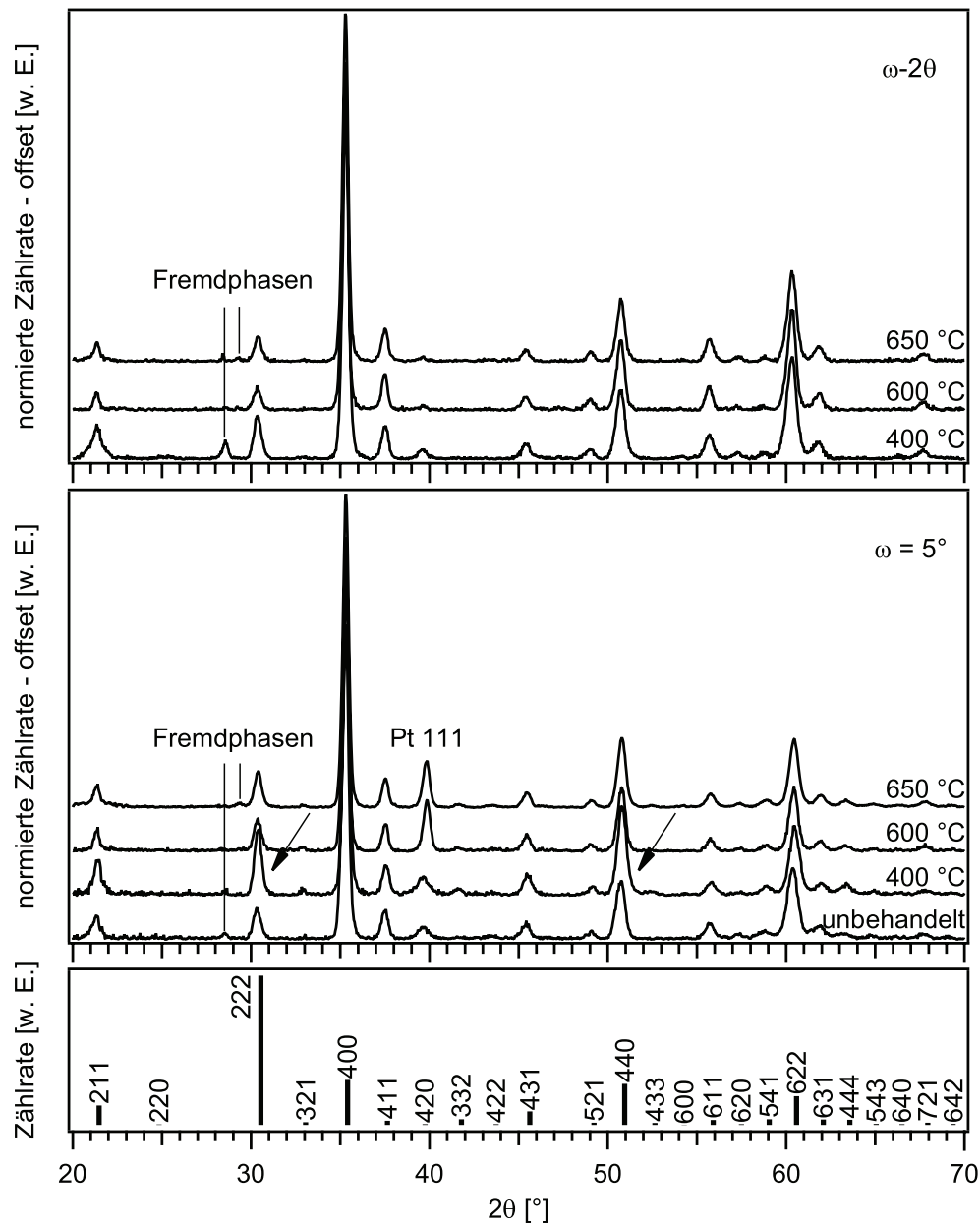


Abbildung 9.5.: Normierte Diffraktogramme polykristalliner ITO-Schichten vor und nach Heizen unter verschiedenen Bedingungen (siehe Text): ω - 2θ -Geometrie (oben), streifender Einfall (Mitte) und Reflexlagen sowie Intensitäten eines ITO-Pulvers (ICDD, PDF-04-006-0858) (unten). Alle Diffraktogramme wurden mit dem entsprechenden Absorptionsfaktor korrigiert. Die Deposition der Filme erfolgte durch Magnetron-Kathodenzerstäubung mit reinem Argon als Prozessgas. Änderungen der relativen Intensitäten sind mit Pfeilen markiert.

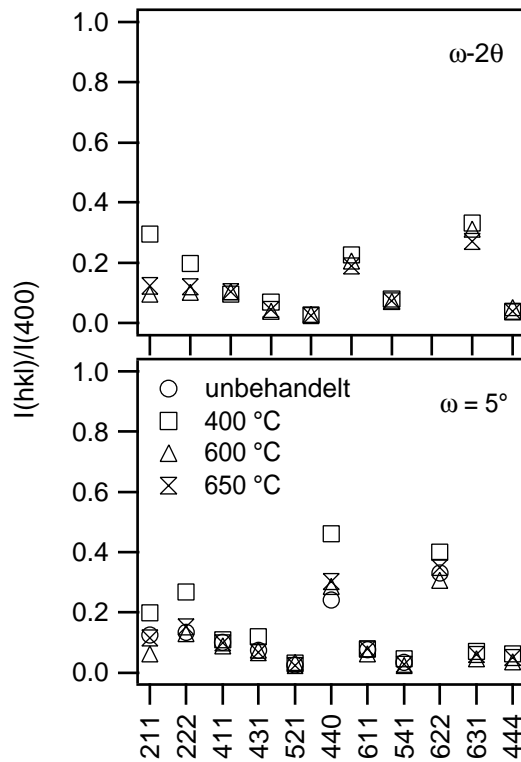


Abbildung 9.6: Intensitätsverhältnis $I(hkl)/I(400)$ der $K\alpha_1$ -Komponenten von Reflexen polykristalliner kathodenzerstäubter ITO-Schichten vor und nach unterschiedlichen Heizschritten (siehe Text). Die Abscheidung der Filme erfolgte mit reinem Argon als Prozessgas.

der Intensität des 222- und des 440-Reflexes (siehe Markierungen in Abbildung 9.5). Nur eine leichte Erhöhung der Intensität wird für den 431- und 622-Reflex berechnet.

Die beschriebenen Änderungen in den Intensitätsverhältnissen werden erstaunlicherweise nur nach Heizen bei 400 °C in der *Oxidkammer II* beobachtet. Erneutes Heizen der gleichen Probe bei 600 °C für ~ 60 h bei einem Gesamtdruck von ebenfalls 0,1 Pa Sauerstoff führt offensichtlich zu einem reversiblen Verhalten. Verglichen mit der unbehandelten Probe sind die Abweichungen minimal und im Rahmen der erzielten Genauigkeit nur mit Vorsicht zu interpretieren. Aufgrund der Abscheidung unter reduzierenden Bedingungen oxidiert die Probe bei 400 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von 0,1 Pa, was sich auch in einer Abnahme der Ladungsträgerkonzentration widerspiegelt (siehe Abbildung 8.15). Durch die Erhöhung der Temperatur auf 600 °C bei konstantem Sauerstoffpartialdruck im zweiten Heizschritt erfolgt aufgrund des sinkenden chemischen Potentials des Sauerstoffs eine Reduktion der ITO-Schicht, wie bereits in Kapitel 8.2.5 auf Seite 131 beschrieben. Die beobachteten morphologischen Änderungen sind somit wahrscheinlich abhängig vom chemischen Potential des Sauerstoffs. Das Heizen bei 650 °C erfolgte unter Atmosphärendruck in reinem Argon mit einer zuvor unbehandelten Probe. Es wurde bereits dargelegt, dass dieser und der Heizschritt bei 600 °C offensichtlich bei vergleichbarem chemischen Potential des Sauerstoffs stattfanden (siehe Abschnitt 8.2.5). In Übereinstimmung mit der bisherigen Diskussion unterscheiden sich die relativen Intensitäten nach den beiden Behandlungen praktisch nicht. Entsprechend der Erwartung spricht dieses Ergebnis auch

gegen einen Einfluss des Gesamtdrucks auf morphologische Umordnungen.

9.2.2. oxidierte ITO-Schichten

Die strukturellen Untersuchungen der mit 10 % Sauerstoff im Prozessgas abgeschiedenen ITO-Filme erfolgte analog zu den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Messungen. Abbildung 9.7 zeigt die normierten Diffraktogramme, die in ω - 2θ -Geometrie und unter streifendem Einfall aufgenommen wurden. Eine Korrektur des Untergrunds und mit dem Absorptionsfaktor erfolgte zuvor.

Es fällt auf, dass der 222-Reflex die Diffraktogramme der symmetrischen Messungen stark dominiert. Alle übrigen Reflexe sind deutlich schwächer. Der 400-Reflex tritt gar nicht auf. Somit weisen die Messungen in ω - 2θ -Geometrie auf eine ausgeprägte $\langle 111 \rangle$ -Textur hin. Die Messungen unter streifendem Einfall zeigen jedoch erneut keine Änderungen, die auf eine starke Vorzugsorientierung schließen lassen würden. Rockingkurven des 222-Reflexes (nicht gezeigt) sprechen auch in diesem Fall für eine eher statistische Orientierung der Körner. Weitere Texturmessungen werden im folgenden Abschnitt zusammen mit den reduzierten Schichten beschrieben. Die Beobachtungen machen allerdings deutlich, dass allein die Zugabe von Sauerstoff zum Prozessgas in einer völlig anderen Morphologie der ITO-Schichten resultiert.

Eine Änderung der relativen Intensitäten durch das Heizen wurde für die mit Sauerstoff abgeschiedenen Filme ebenfalls untersucht. Die Auswertung erfolgte wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben. Berechnet wurde das Verhältnis $I(hkl)/I(222)$. Sowohl innerhalb der symmetrischen, als auch zwischen den asymmetrischen Messungen sind leichte Änderungen der relativen Intensitäten zu beobachten. Aufgrund der vergleichsweise geringen Zählraten ist jedoch von einem großen Fehler durch die Untergrundkorrektur auszugehen, so dass von einer Darstellung der Daten abgesehen wird. Einzig unter streifendem Einfall scheint eine leichte Zunahme der Intensität des 622-Reflexes nach Heizen bei 400 °C gesichert (siehe Markierung in Abbildung 9.7). Die ausgeprägten Intensitätsänderungen des 420-Reflexes unter streifendem Einfall werden erneut auf den Überlapp mit dem Pt-111-Reflex zurückgeführt.

Neben dem bereits für die reduzierten Schichten unter 28,4° beobachteten Reflex fällt das Auftreten eines neuen Reflexes bei 56,1° nach Heizen bei 600 °C auf, welcher in Abbildung 9.7 ebenfalls als Fremdphase markiert ist. Im Gegensatz zu den übrigen Reflexen liegt dieser, relativ zu der Referenz eines ITO-Pulvers, bei einem höheren Beugungswinkel und kann damit nicht der Bixbyite-Phase angehören. Die Zuordnung zu einer anderen Phase war nicht erfolgreich. Weitere Untersuchungen müssen daher klären, ob das Auftreten dieser Phase reproduzierbar ist oder ob es sich um eine Verunreinigung handelt.

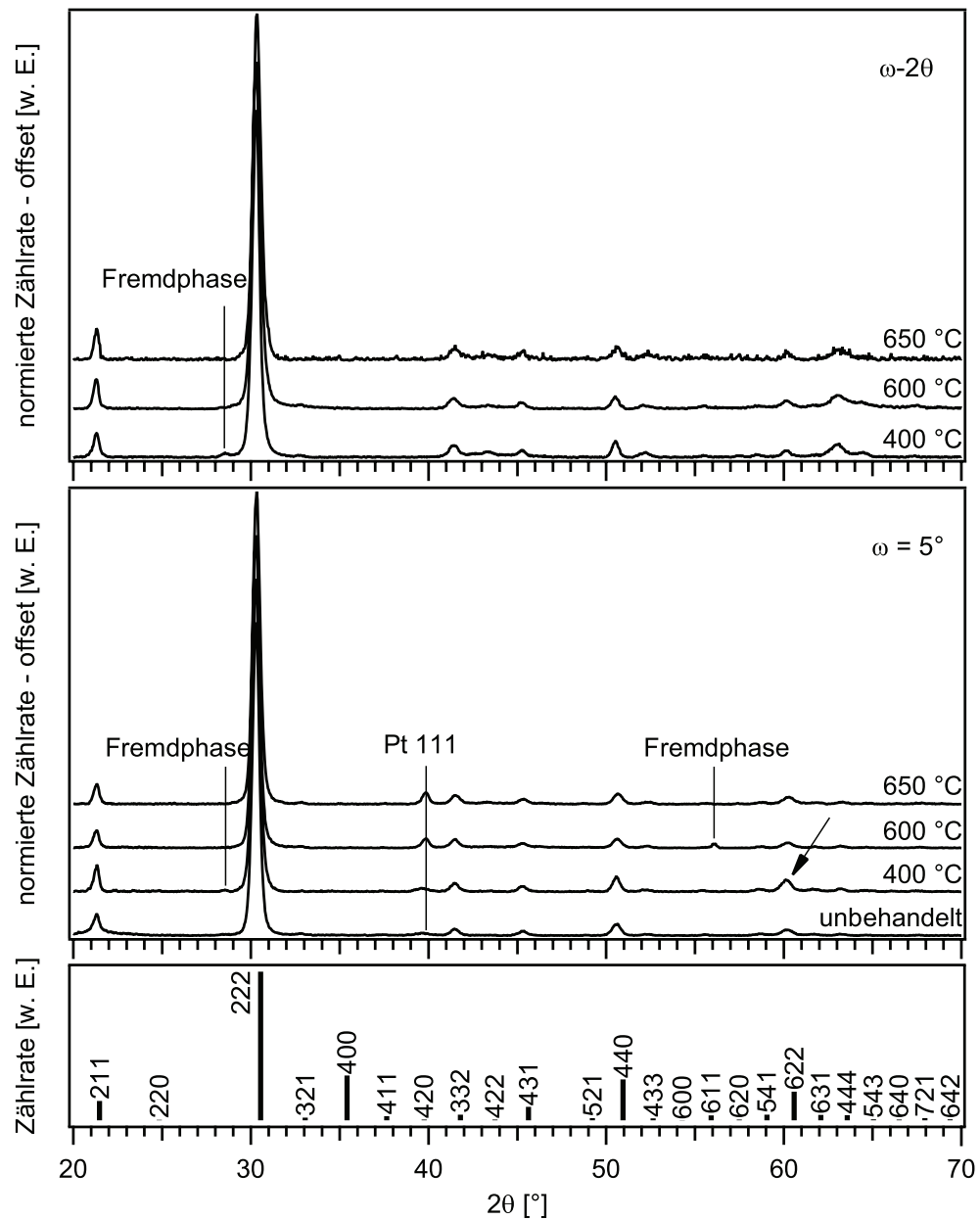


Abbildung 9.7.: Normierte Diffraktogramme polykristalliner ITO-Schichten vor und nach Heizen unter verschiedenen Bedingungen (siehe Text): ω - 2θ -Geometrie (oben), streifender Einfall (Mitte) und Reflexlagen sowie Intensitäten eines ITO-Pulvers (ICDD, PDF-04-006-0858) (unten). Alle Diffraktogramme wurden mit dem entsprechenden Absorptionsfaktor korrigiert. Die Abscheidung der Schichten erfolgte durch Magnetron-Kathodenzerstäubung mit 10 % Sauerstoff im Prozessgas. Intensitätsänderungen sind mit Pfeilen markiert.

9.2.3. Messungen der Textur

In den vorangegangenen Abschnitten wurden sowohl für die reduzierten als auch für die oxidierten Schichten auffällige Intensitätsverhältnisse beobachtet. Allein nach den Messungen in ω - 2θ -Geometrie zu urteilen, sprechen die relativen Intensitäten im Vergleich zu einer Pulverprobe für eine ausgeprägte $\langle 100 \rangle$ - bzw. $\langle 111 \rangle$ -Textur. Die Messungen unter streifendem Einfall scheinen dem jedoch, ebenso wie die Rocking-Kurven, zu widersprechen. Da die Verkipfung der Probe bei einer Rockingkurve maximal $\pm\theta$ beträgt, wurden zusätzlich χ -Scans des 400- und 222-Reflexes im Winkelbereich von $\pm 70^\circ$ aufgenommen. Aufgrund der Rotationssymmetrie des zur Abscheidung eingesetzten Magnetrons wurde von einer Fasertextur ausgegangen, so dass auf diese Weise das Texturprofil der Schichten ermittelt werden kann. Die Messungen erfolgten mit den bei 650°C in reinem Argon geheizten Proben.

Zum Vergleich werden zunächst berechnete Texturprofile für eine ideale Fasertextur mit Vorzugsorientierung in $\langle 100 \rangle$ -Richtung in Abbildung 9.8 gezeigt. Die Berechnung erfolgte für eine besonders breite Netzebenenverteilung mit der *MATLAB*-Toolbox *MTEX* [184]. Aufgrund der orthogonalen $\langle 100 \rangle$ -Richtungen im kubischen Kristallsystem treten für den 100-Reflex neben dem Maximum bei $\chi = 0^\circ$ weitere Maxima für $\chi = \pm 90^\circ$ auf. Entsprechend sind für den 111-Reflex zwei Maxima bei $\chi = \pm 54,7^\circ$ zu finden – dem Winkel zwischen der $[001]$ - und $[111]$ -Richtung. Ganz analog ergeben sich die Maxima für die ebenfalls in Abbildung 9.8 gezeigten Verläufe einer $\langle 111 \rangle$ -Fasertextur. Der kleinste Winkel zwischen den $\langle 111 \rangle$ -Richtungen beträgt dabei $70,5^\circ$. Zu beachten ist, dass im Vergleich zu einem Pulver mit $T_{hkl}(\chi) = 1$ selbst für Proben mit sehr großen Halbwertsbreiten der Netzebenenverteilung starke Intensitätsunterschiede in den Diffraktogrammen auftreten können. Dies gilt insbesondere, falls der Winkel zwischen den entsprechenden Netzebenen besonders groß ist. Im Gegensatz zu einer scharfen Textur ist allerdings nicht mit dramatischen Intensitätsänderungen zwischen symmetrischen und Messungen unter streifendem Einfall zu rechnen, wie in Abbildung 9.8 verdeutlicht.

In Abbildung 9.9 sind die χ -Scans für die beiden untersuchten Proben dargestellt. Um das Texturprofil abzubilden, wurden die Messwerte zuvor den folgenden Korrekturen unterzogen:

- Einer Untergrundkorrektur. Höhe und Form des Untergrunds wurde anhand von ω - 2θ -Messungen bzw. durch Anpassung eines Spline an χ -Scans eines unbeschichteten Quarzglas-Substrats ermittelt.
- Einer Korrektur der Absorption entsprechend Gleichung 4.23 und 4.24c.
- Einer Normierung mit den Intensitäten eines ITO-Pulvers (ICDD, PDF-04-006-0858).

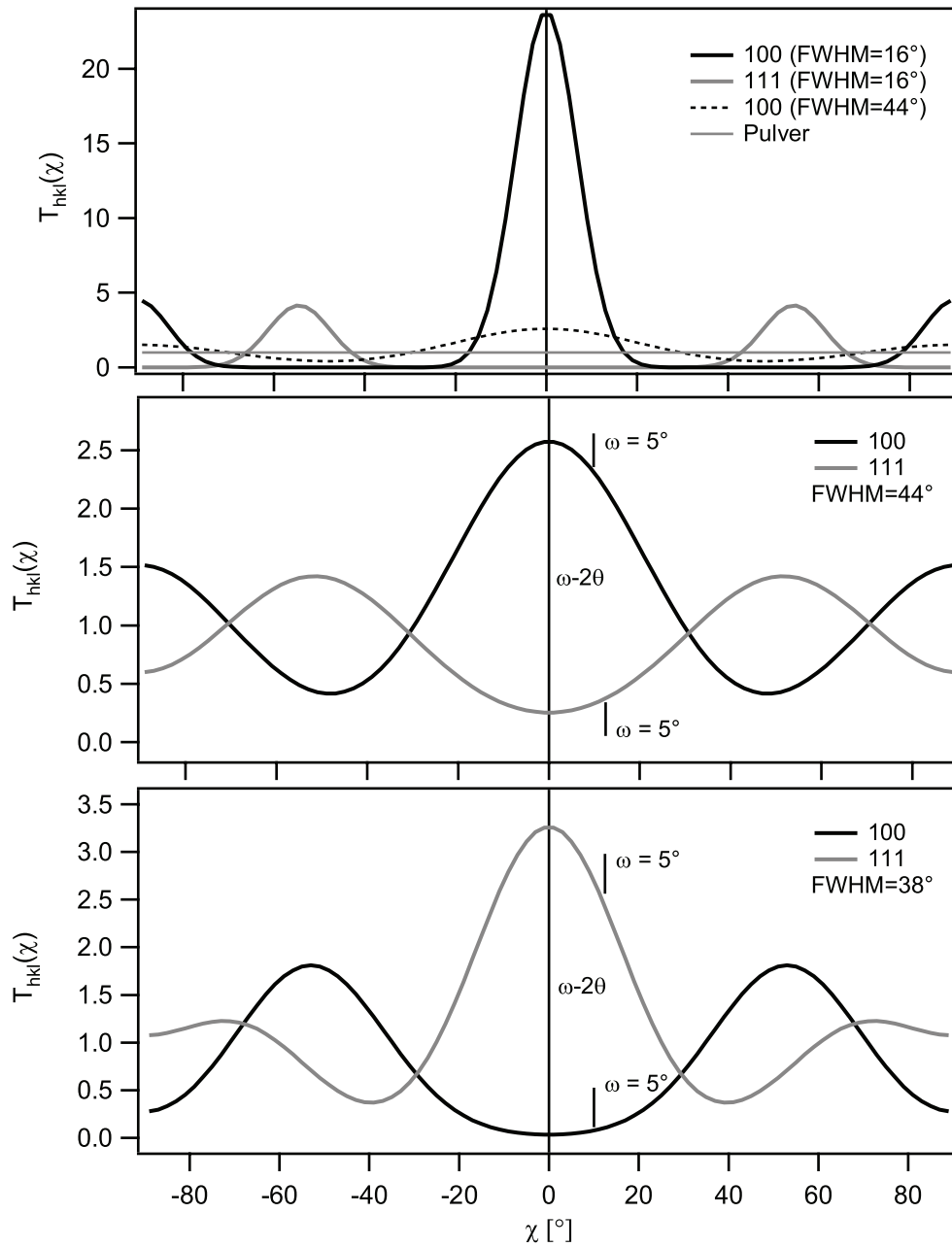


Abbildung 9.8.: Texturprofile idealer Fasertexturen mit Vorzugsorientierungen in $\langle 100 \rangle$ - (Mitte) und $\langle 111 \rangle$ -Richtung (unten). Die Berechnungen erfolgten mit der *MATLAB*-Toolbox *MTEX* [184] für breite Netzebenenverteilungen. Sich ergebende Intensitätsunterschiede in ω - 2θ -Geometrie und unter streifendem Einfall ($\omega = 5^\circ$) sind durch Markierungen hervorgehoben. Zum Vergleich sind außerdem die Verläufe einer schärferen Verteilung (oben) einem breiten Profil und dem eines Pulvers gegenübergestellt.

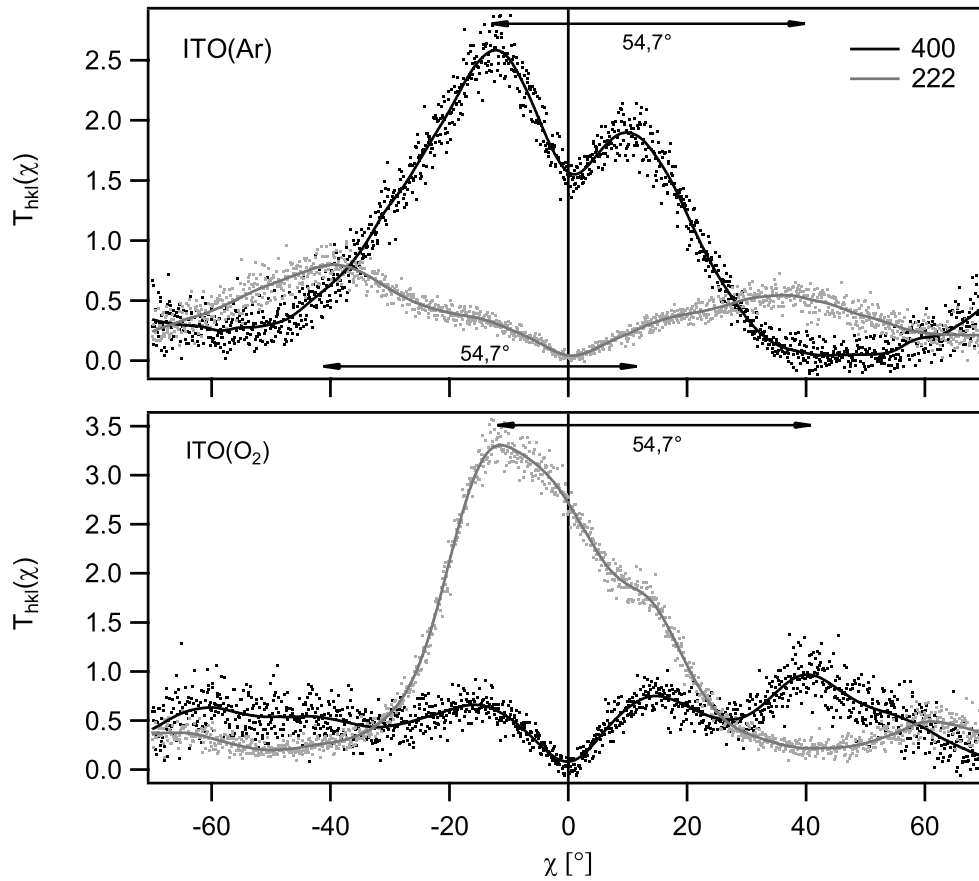


Abbildung 9.9.: Anhand von χ -Scans ermitteltes Texturprofil einer mit reinem Argon (oben) und einer mit 10 % Sauerstoff (unten) deponierten ITO-Schicht. Ein an die Daten angepasster Spline dient der besseren Visualisierung des Verlaufs. Details zu den durchgeführten Korrekturen finden sich im Text.

- Einer Korrektur der Defokussierung. Mergel *et al.* [169] folgend wurde hierfür ein untexturiertes ITO-Pellet unter gleichen Bedingungen gemessen (siehe Abbildung 4.18). Die aufgenommenen χ -Scans wurden zunächst mit den Pulverintensitäten korrigiert und der Durchschnitt der erhaltenen Daten berechnet. Die Defokussierungskurve wurde schließlich durch Anpassung eines Spline ermittelt und die Scans der Schichten mit dieser normiert.

Mit den durchgeführten Korrekturen sollte eine Probe mit statistisch orientierten Körnern den Wert $T_{hkl}(\chi) = 1$ für alle χ annehmen. Um $\chi = 0^\circ$ ist dagegen für die mit reinem Argon abgeschiedene Probe $T_{400}(\chi) > 1$. Die Schicht weist folglich eine $\langle 100 \rangle$ -Textur auf, wie bereits anhand der ω - 2θ -Messungen vermutet wurde. Die Verteilung der $\{400\}$ -Netzebenen ist jedoch extrem breit. Unter streifendem Einfall kann folglich keine große Änderung der Intensität aufgrund der vergleichsweise geringen Verkippung der beugenden Netzebenen beobachtet werden.⁷

⁷Bedingt durch die Defokussierung ist der Anstieg der Zählrate in den Ausgangsdaten für kleine χ sogar weniger stark ausgeprägt.

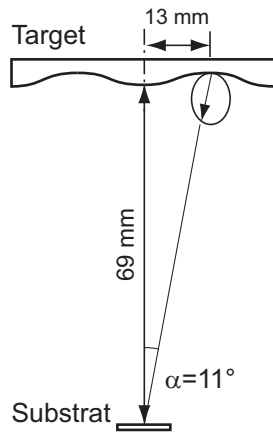


Abbildung 9.10: Skizze der geometrischen Verhältnisse während der Deposition der polykristallinen ITO-Schichten in der *Oxidkammer III*. Angedeutet ist eine cosinusartige Verteilung zerstäubter Teilchen. Wegen des verwendeten Magnetrons liegt die Hauptrichtung des Partikelflusses nicht normal zur Substratoberfläche, sondern nimmt im Mittel einen Winkel von $\pm 11^\circ$ zu ihrer Normalen ein. Das Auftreten von zwei Maxima unter ± 10 – 12° in χ -Scans der Proben kann so ggf. erklärt werden.

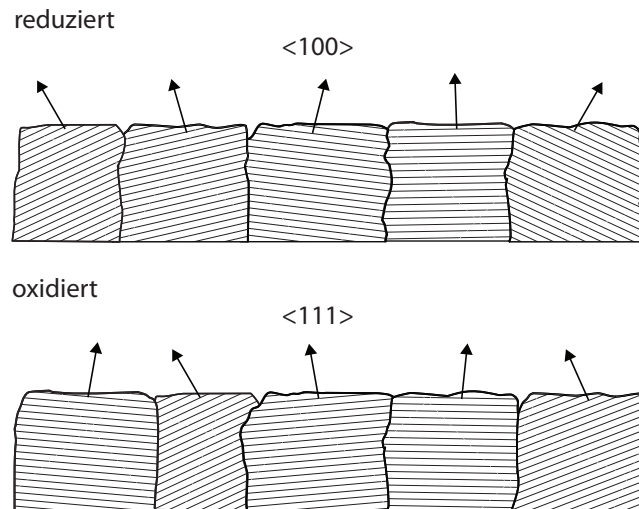
Das Auftreten von zwei Maxima in den gemessenen Verläufen bei $\chi \approx \pm 12^\circ$ ist möglicherweise eine Folge des kreisförmigen Magnetrons, welches zur Abscheidung eingesetzt wurde. Wird von einer cosinusartigen bis herzförmigen Verteilung zerstäubter Teilchen [291] in jedem Punkt des Erosionsgrabens ausgegangen liegt bei einer zentrischen Positionierung des Substrats unter dem Target die Hauptrichtung des Partikelflusses nicht normal zur Substratoberfläche. Die geometrischen Verhältnisse sind in Abbildung 9.10 skizziert. Es ist ebenso denkbar, dass auch höherenergetische Teilchen eine Impulskomponente parallel zur Oberfläche aufweisen und zur beobachteten Ausrichtung der Netzebenen beitragen. Eine abschließende Beurteilung bedarf jedoch weiterer Untersuchungen und kann derzeit nicht erfolgen.

Wie erwartet weist das Texturprofil des 222-Reflexes die höchste Intensität im Abstand von etwa $54,7^\circ$ zu den beiden Maxima des 400-Verlaufs auf (siehe Pfeile in Abbildung 9.9 (oben)). Die Verteilung der $\{222\}$ -Netzebenen ist ebenfalls sehr breit und erklärt erneut die geringen Intensitätsunterschiede zwischen den Diffraktogrammen der symmetrischen und asymmetrischen Messungen.

Die mit 10 % Sauerstoff im Prozessgas abgeschiedene ITO-Schicht zeigt wie bereits bekannt eine $\langle 111 \rangle$ -Textur. Die Verteilung der $\{222\}$ -Netzebenen ist auch für diese Probe sehr breit. Das Texturprofil weist nur ein Maximum bei $\chi \approx -12^\circ$ auf, eine Schulter ist allerdings bei $\chi \approx +12^\circ$ eindeutig zu erkennen. Diese Beobachtung könnte erneut mit der Geometrie der Depositionsanlage erklärt werden. Das Profil des 400-Reflex ist deutlich schwieriger zu interpretieren, als das der mit reinem Argon deponierten Schicht. Zwar wird ein Maximum im Abstand von $54,7^\circ$ zu dem des 222-Profiles gefunden, doch treten unter $\chi \approx \pm 14^\circ$ weitere Maxima auf, die anhand der vorliegenden Messungen nicht erklärt werden können. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Zählrate des ausgewerteten χ -Scans äußerst gering ist. Die durchgeführte Untergrundkorrektur stellt zudem nur eine Näherung dar, so dass gerade für große $|\chi|$ von erheblichen Fehlern ausgegangen werden muss.

Der Vergleich mit den berechneten Profilen macht deutlich, dass die Texturen der beiden

Abbildung 9.11: Zusammenfassung der Texturuntersuchungen an polykristallinen ITO-Schichten, die in der Oxidkammer III ohne (reduzierend) und mit 10 % Sauerstoff (oxidierend) im Prozessgas abgeschieden wurden. Unter reduzierenden Bedingungen hergestellte Proben zeigen eine Vorzugsorientierung in $\langle 100 \rangle$ -Richtung, während oxidierte Proben eine $\langle 111 \rangle$ -Textur aufweisen. Die Verteilung von $\{100\}$ - bzw. $\{111\}$ -Netzebenen ist jedoch extrem breit.



Proben deutlich komplexer sind. Eine quantitative Texturanalyse ist daher nur durch die Aufnahme von Polfiguren mehrerer Reflexe möglich, um einen größeren Bereich der Lagenkugel abzubilden. Messungen von Polfiguren des 400- und 222-Reflexes wurden deshalb durchgeführt. Aufgrund der geringen Probendicke kam es allerdings während der Messungen für große ϕ -Winkel zu Abschattungseffekten durch den zur Verfügung stehenden Probenhalter, wie sich im Nachhinein herausstellte. Anhand der durchgeführten Untersuchungen kann daher nicht abschließend beurteilt werden, ob die beobachteten Intensitätsunterschiede in den verschiedenen Messungen alleine mit einer Textur der Proben erklärt werden können.

Abschließend sind die Ergebnisse der Texturuntersuchungen noch einmal in Abbildung 9.11 schematisch zusammengefasst.

9.3. Diskussion und Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel präsentierten Untersuchungen lassen nur auf geringe morphologische Änderungen polykristalliner ITO-Schichten während der Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit schließen. Lediglich für die unter reduzierenden Bedingungen hergestellten Schichten sind leichte Unterschiede in den relativen Intensitäten nach Heizen bei 400 °C zu beobachten. Ein Hinweis auf einen dennoch bestehenden Einfluss der Mikrostruktur auf die Relaxationen kann ggf. in dem quasi-epitaktischen Wachstum der In_2O_3 - und ITO-Filme auf MgO-Einkristallen gesehen werden. Im Gegensatz zu den polykristallinen Schichten können in diesen Proben die thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen der Defekte eingestellt werden, wie in Kapitel 8 dargelegt. Es bleibt jedoch zu berücksichtigen, dass die Messungen dieser Proben bei einer höheren Temperatur von 600 °C stattfanden. Mögliche Einflüsse der Temperatur auf das Relaxationsverhalten wurden bereits näher in Kapitel 8 diskutiert.

Die gezeigten strukturellen Untersuchungen, können nur den Ausgangspunkt für weitere umfangreiche Untersuchungen der Mikrostruktur polykristalliner Schichten darstellen. Besonderes Augenmerk sollte hierbei zunächst dem Auftreten der beschriebenen Fremdphasen gelten. Gerade unter sehr reduzierenden Bedingungen kann nicht ausgeschlossen werden, dass es zur Bildung neuer indiumreicher In-O-Phasen kommt. Als Indiz hierfür kann unter anderem die Ausbildung rein metallischer Oberflächen des In_2O_3 für sehr kleine chemische Potentiale des Sauerstoffs gesehen werden [237] (siehe Abbildung 7.2). Auch die Ausscheidung von Sn-O-Phasen scheint unter reduzierenden Bedingungen wahrscheinlich. Diese Vermutung wird vor allem durch die abnehmende Sn-Löslichkeit mit sinkendem chemischen Potential des Sauerstoffs motiviert, welche sich in der Segregation von Zinn an ITO-Oberflächen [24, 26, 222, 223] und Korngrenzen [223] sowie der gegenüber dünnen Schichten geringen Löslichkeit in gesinterten Volumenproben [82, 83] widerspiegelt. Solche Ausscheidungen liegen voraussichtlich nur in nanokristalliner Form vor. TEM-Messungen könnten daher eine wichtige Ergänzung zur Röntgenbeugung darstellen.

Vor dem Hintergrund der in Kapitel 7.1.3 diskutierten Orientierungsabhängigkeit der In_2O_3 -Oberflächenpotentiale ist ein detailliertes Verständnis des Wachstums polykristalliner In_2O_3 - und ITO-Schichten von besonderem technologischem Interesse. Zu klären bleibt hierbei der Zusammenhang zwischen Vorzugsorientierung, Facettierung und Prozessparametern, um die gewünschten Oberflächenpotentiale einzustellen und eine möglichst homogene Barrierenbildung an Grenzflächen zu realisieren. Die in dieser Arbeit durchgeführten Texturmessungen zeigen, dass in Abhängigkeit der Depositionsbedingungen völlig verschiedene Vorzugsorientierungen realisiert werden können. Mit reinem Argon als Prozessgas konnten ITO-Filme mit einer $\langle 100 \rangle$ -Textur hergestellt werden, während die Zugabe von 10 % Sauerstoff in einer $\langle 111 \rangle$ -Textur resultierte.

Für polykristalline SnO_2 -Filme wurde bereits vermutet, dass ein Zusammenhang zwischen Textur und chemischem Potential des Sauerstoffs (Minimierung der Oberflächenenergie) während der Abscheidung besteht [121]. Die Ergebnisse der kathodenzerstäubten ITO-Filme sind hingegen weniger eindeutig. Wird davon ausgegangen, dass die unter den Depositionsbedingungen thermodynamisch stabilen Oberflächen die Vorzugsorientierung maßgeblich bestimmen, so ist nach den Ausführungen in Kapitel 7.1.2 mit einer $\langle 111 \rangle$ -Textur unter reduzierenden und einer $\langle 100 \rangle$ -Orientierung unter oxidierenden Bedingungen zu rechnen. Dies steht im Widerspruch zu den gefundenen Ergebnissen. Zudem zeigen Vergleichsmessungen an ITO-Schichten, die unter gleichen Bedingungen in der *Oxidkammer II* prozessiert wurden, eine deutlich verschiedene Textur bei der Abscheidung mit Argon (siehe Anhang C.1). Zwar nimmt in symmetrischen Messungen die Intensität des 222-Reflexes gegenüber einer mit Sauerstoff deponierten Schicht ebenfalls ab, doch wird kein 400-Reflex beobachtet. Trotz der nahezu gleichen Konstruktion der beiden Depositionskammern⁸, werden offensichtlich sehr unterschiedliche Schichtstrukturen erhalten.

⁸Die *Oxidkammer II* und *III* unterscheiden sich nur geringfügig in ihren Abmaßen. Der größte Unter-

Die Beobachtungen sprechen für eine Abscheidung fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht unter den gewählten Bedingungen. Insbesondere für hohe Prozessleistungen und niedrige Drücke muss mit einem starken Einfluss z. B. energetischer Partikel auf das Filmwachstum gerechnet werden (siehe Kapitel 4.1).⁹ Die Unterschiede zwischen den in den verschiedenen Depositionskammern prozessierten Schichten sind anders nur schwer zu erklären.

In der Literatur findet sich eine Fülle struktureller Untersuchungen kathodenzerstäubter ITO-Schichten, die sich jedoch weitgehend auf symmetrische Messungen beschränken [292–300]. Umfassende Texturanalysen polykristalliner ITO-Schichten [169, 301] sind hingegen äußerst rar. Dennoch zeichnen sich einige Trends ab. So zeigt eine Arbeit von Kumar und Mansingh [292] den Einfluss wichtiger Prozessparameter der RF-Kathodenzerstäubung keramischer Targets auf die Vorzugsorientierung dünner ITO-Schichten. Die Substrate wurden dabei nicht geheizt. Für niedrige Leistungen, hohe Drücke oder große Abstände zwischen Substrat und Target weisen die Diffraktogramme vorzugsweise oder ausschließlich 222-Reflexe auf. Unter Bedingungen bei denen von keiner Thermalisierung energetischer Teilchen ausgegangen werden kann (hohe Leistungen, niedrigere Drücke oder kleine Abstände) dominieren hingegen 400- und 440-Reflexe. Mit steigendem Sauerstoffgehalt im Prozessgas konnten die Autoren auch eine $\langle 111 \rangle$ -Textur bei kleinen Abständen einstellen. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Terzini *et al.* [293] gemacht, die ITO-Schichten bei einer Substrattemperatur von 250 °C deponierten. Ihre Schichten wurden ebenfalls mit RF-Magnetron-Kathodenzerstäubung hergestellt und zeigen einen Übergang von einer Vorzugsorientierung in $\langle 111 \rangle$ - zu einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung mit steigender Leistung. Bei Zugabe von Sauerstoff wird der Übergang zu höheren Leistungen verschoben. Die Unterdrückung einer $\langle 100 \rangle$ -Ausrichtung mit steigendem Sauerstoffgehalt im Prozessgas bei der RF-Kathodenzerstäubung wurde auch von anderen Autoren beschrieben [299, 301].

Shigesato *et al.* [294–297] haben in verschiedenen Veröffentlichungen den Unterschied zwischen ITO-Schichten, die mittels DC-Magnetron-Kathodenzerstäubung ($T_{\text{Substrat}} = 400$ °C) und durch Elektronenstrahl-Verdampfen ($T_{\text{Substrat}} = 350$ °C) hergestellt wurden, beschrieben. Verdampfte Schichten weisen stets eine leichte $\langle 111 \rangle$ -Textur auf, während die zerstäubten Filme eindeutig $\langle 100 \rangle$ -orientiert sind. Letztere Beobachtung wurde auch von Mergel *et al.* [169, 298, 300] gemacht ($T_{\text{Substrat}} = 300$ °C). Sie beschreiben außerdem eine Zunahme der $\langle 100 \rangle$ -Orientierung mit steigender Leistung und bei Positionierung der Substrate unter dem Erosionsgrabens (engl.: *race track*) des Targets. Diese Trends relativieren sich bei einem höheren Prozessdruck wobei der Anteil $\langle 111 \rangle$ -orientierter Körner ansteigt. Die Zugabe von Sauerstoff resultiert wie bei einer RF-Anregung des Plasmas ebenfalls in einer Abnahme $\langle 100 \rangle$ -orientierter Kristallite.

schied wird daher in dem Einsatz zweier leicht verschiedener Magnetrons gesehen, deren Magneten nach Aussage des Herstellers jedoch gleiche Feldstärke besitzen.

⁹Die Abscheidung epitaktischer In_2O_3 -Filme in Kapitel 7.1.2 erfolgte bei deutlich geringeren Leistungen und höherem Druck.

Die Depositionsbedingungen der verschiedenen Arbeiten sind nur sehr schwer miteinander vergleichbar, da viele Informationen nicht gegeben oder bekannt sind (z. B. Magnetron-Feldstärke, Potentialverteilung, Energieverteilung von Ionen und neutralen Teilchen, etc.). In der Gesamtschau fällt jedoch auf, dass eine $\langle 100 \rangle$ -Ausrichtung zu dominieren scheint, sobald ein verstärkter Beschuss mit energetischen Teilchen während des Wachstums stattfindet. Wie in Kapitel 3 beschrieben, kann auftretendes *Channeling* auch die Ausrichtung thermodynamisch instabiler Oberflächen normal zur Wachstumsrichtung begünstigen. So wird mit steigender Leistung stets eine Zunahme $\langle 100 \rangle$ -orientierter Körner beobachtet. Auch die DC-Anregung des Plasmas resultiert gegenüber der RF-Anregung verstärkt in einer $\langle 100 \rangle$ -Textur [169, 300]. Beide Beobachtungen können ggf. auf einen größeren Kathodenfall zurückgeführt werden (siehe Kapitel 4.1). Negative Ionen und reflektierte neutrale Teilchen (*reflected neutrals*) treffen unter diesen Bedingungen mit deutlich größerer Energie auf das Substrat. Ebenso kann die zunehmende Ausrichtung in $\langle 111 \rangle$ -Richtung mit steigendem Sauerstoffgehalt ggf. durch den sinkenden Kathodenfall bei RF-Anregung des Plasmas erklärt werden.

Gestützt wird die Vermutung eines Einflusses energetischer Teilchen auf die Textur dünner ITO-Schichten durch eine Arbeit von Thiele *et al.* [302]. Die Abscheidung der Proben erfolgte mittels Ionenstrahlzerstäubung eines keramischen Targets auf ungeheizten Substraten. Durch den zusätzlichen Beschuss der wachsenden Schicht mit Ar-Ionen (IBAD) mittlerer Energie (200–300 eV) erfolgt ein Übergang von amorphen hin zu biaxial texturierten Schichten. Letztere weisen ausschließlich 400-Reflexe in Diffraktogrammen symmetrischer Messungen auf. Der Winkel zwischen Ionenstrahl und Oberflächennormale wurde dabei von 45° – 65° variiert. Die schärfste Orientierung (FWHM) in der Ebene wurden allerdings nicht durch eine parallele Ausrichtung des Ionenstrahls mit der $\langle 111 \rangle$ -Richtung erreicht ($\chi = 55^\circ$), sondern durch den Beschuss unter 65° . Auch die $\langle 111 \rangle$ -Richtung wurde stets für $\chi = 55^\circ$ gefunden und dreht folglich nicht mit dem Ionenstrahl mit. Beide Beobachtungen sprechen gegen Channeling entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtung als Ursache für die biaxiale Ausrichtung der Schichten. In Übereinstimmung hiermit zeigt die Ionen-Ätzrate kein Minimum unter $\chi = 55^\circ$. Vor dem Hintergrund einer Veröffentlichung von Ressler [303] vermuten die Autoren daher, dass die $\langle 001 \rangle$ -Orientierung der Schichten auf eine anisotrope ioneninduzierte Defektbildung für verschiedene kristallographische Oberflächen zurückzuführen ist. Es scheint möglich, dass in der Folge eine Änderung der Oberflächenenergien gegenüber denen im thermodynamischen Gleichgewicht stattfindet, welche die Vorzugsorientierung bestimmt. Unabhängig von dem zugrunde liegenden Mechanismus wird deutlich, dass der Beschuss mit energetischen Teilchen mittlerer Energie offensichtlich einen erheblichen Einfluss auf die Textur von ITO-Schichten haben kann. Die Unterschiede zwischen den in Abschnitt 7.1.2 diskutierten Oberflächenstabilitäten der epitaktischen In_2O_3 -Schichten und der Vorzugsorientierung polykristalliner ITO-Schichten unter reduzierenden und oxidierenden Bedingungen ist somit, neben der Sn-Dotierung, ggf. in der deutlich höheren Leistung und dem niedrigeren Druck bei der

ITO-Abscheidung zu suchen, was in einem verstärkten Bombardement der wachsenden Schicht resultiert.

Neben dem Beschuss mit energetischen Teilchen fällt der Einfluss unterschiedlicher Depositionsraten auf die Textur ins Auge. Eine Orientierung der $\langle 111 \rangle$ -Richtungen normal zur Oberfläche tritt tendenziell für geringe Raten auf, während eine Ausrichtung entlang $\langle 100 \rangle$ meist für hohe Raten zu beobachten ist (vgl. Leistungs-, Druck- und Reaktivgas-Einfluss). Handelt es sich unter den Depositionsbedingungen bei der $\langle 100 \rangle$ -Orientierung um eine schnelle Wachstumsrichtung¹⁰, so kann dieser Einfluss ggf. die Minimierung der Oberflächenenergie für hohe Depositionsraten überwiegen und die Vorzugsorientierung bestimmen (siehe Kapitel 3). Gestützt wird diese Möglichkeit durch Messungen an reaktiv verdampften Schichten [304], die mit steigender Rate einen Übergang zu einer $\langle 100 \rangle$ -Orientierung zeigen. Es muss allerdings angemerkt werden, dass keine Angaben zum Sauerstoffpartialdruck gemacht wurden, so dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Schichten unter extrem reduzierenden Bedingungen (Metallüberschuss) aufgewachsen sind. In einem solchen Fall könnte es auch zu einer thermodynamischen Stabilisierung von $\{100\}$ -Oberflächen kommen (vgl. Abbildung 7.2). Gegen einen alleinigen Einfluss der Rate sprechen hingegen die teils sehr verschiedenen Texturen zwischen Schichten, die mit ähnlichen Raten aber unterschiedlicher Anregung des Plasmas [300] hergestellt wurden.

Schließlich ist auch zu berücksichtigen, dass der Spannungszustand dünner Schichten im allgemeinen stark von den Depositionsbedingungen abhängt [305, 306]. Treten ausreichend große Spannungen auf können Anisotropien im E-Modul die Textur maßgeblich bestimmen (siehe Kapitel 3). Shigesato *et al.* [295, 296] berichten von höheren Dehnungen in den $\langle 100 \rangle$ -orientierten kathodenzerstäubten Schichten gegenüber den $\langle 111 \rangle$ -orientierten verdampften Filmen. Mergel *et al.* [300] haben für DC- und RF-kathodenzerstäubte Filme festgestellt, dass $\langle 111 \rangle$ -orientierte Kristallite stets höhere Dehnungen aufweisen als Körner anderer Orientierungen. Die verfügbaren Daten lassen allerdings noch keine eindeutigen Schlüsse zu. Systematische Spannungsanalysen in Abhängigkeit der Depositionsbedingungen und Schichtdicke, die vor allem auch den Spannungszustand in der Schichtebene erfassen, wären an dieser Stelle wünschenswert (die genannten Arbeiten beschränken sich auf Profilanalysen symmetrischer XRD-Messungen).

Im Vergleich zu anderen Oxiden, wie z. B. ZnO [138], sind die Vorzugsorientierungen kathodenzerstäubter ITO-Schichten offensichtlich nur sehr schwach ausgeprägt. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit für eine Reihe weiterer selbst hergestellter und kommerzieller ITO-Filme bestätigt. Neben den eigenen Messungen zeigen auch Untersuchungen von Mergel *et al.* [169] bemerkenswert breite Netzebenenverteilungen um eine Vorzugsorientierung.

¹⁰Thermodynamisch instabile Oberflächen stellen i. d. R. schnelle Wachstumsrichtungen dar.

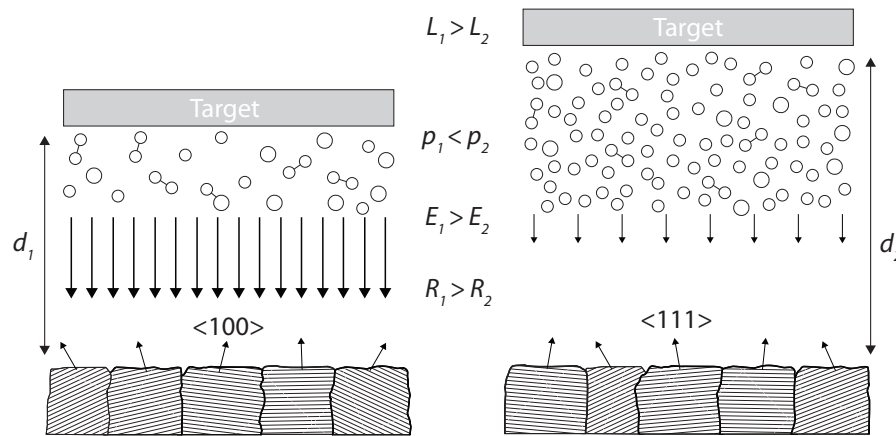


Abbildung 9.12.: Schematische Zusammenfassung wichtiger Arbeiten in der Literatur (siehe Text) im Hinblick auf die Ausbildung von Vorzugsorientierungen dünner kathodenzerstäubter ITO-Schichten. Orientierungen in $\langle 100 \rangle$ -Richtung werden vornehmlich für große Leistungen L , geringe Drücke p und kleine Abstände d berichtet, für die mit einem verstärkten Beschuss energetischer Teilchen (höhere kinetische Energie E) und einer hohen Rate R zu rechnen ist. Ein geringerer Beschuss und eine kleine Rate, bedingt durch vergleichsweise geringe Leistungen, hohe Drücke und große Abstände, resultieren vielfach in einer $\langle 111 \rangle$ -Textur der Schichten.

Die Diskussion macht deutlich, dass die Zusammenhänge äußerst komplex und nur ungenügend verstanden sind. Unter technisch relevanten Prozessbedingungen scheinen die Oberflächenenergien nicht alleine die Vorzugsorientierung zu bestimmen. Um universelle Leitlinien für die Einstellung gewünschter Texturen geben zu können, sind weitere Strukturuntersuchungen nötig, die auch die Ausbildung der Kornstruktur in den verschiedenen Wachstumsphasen betrachten sollten. Grundsätzlich ist eine Bestimmung der im Plasma auftretenden Spezies und ihrer Energieverteilung wünschenswert, zugleich technisch aber nur schwer realisierbar. Der Ansatz zukünftiger Arbeiten muss daher eine umso systematischere Variation sämtlicher Prozessparameter und gleichzeitig umfassende Charakterisierung sein.

Es sei nochmals darauf verwiesen, dass die in Kapitel 7.1 diskutierte Ausbildung bestimmter Oberflächen in Abhängigkeit des chemischen Potentials des Sauerstoffs in manchen Punkten widersprüchlich zu den hier diskutierten Texturmessungen erscheinen mag. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass auch eine Facettierung an der Oberfläche auftreten kann, sofern die Wachstumsrichtung nicht durch eine Minimierung der Oberflächenenergie bestimmt wird und die Oberflächendiffusion ausreichend groß ist. Hinweise auf die Facettierung polykristalliner $\langle 100 \rangle$ -orientierter ITO-Schichten, die unter reduzierenden Bedingungen mittels Kathodenzerstäubung hergestellt wurden, gibt z. B. eine Veröffentlichung von Kim *et al.* [301].

Abschließend sollen wesentliche Punkte nochmals stichpunktartig zusammengefasst werden:

- Je nach Sauerstoffgehalt im Prozessgas unterscheidet sich die Textur polykristal-

liner ITO-Schichten zum Teil stark. Mit Sauerstoff zeigen die Schichten verstärkt eine $\langle 111 \rangle$ -, ohne hingegen eine $\langle 100 \rangle$ -Textur. Die Vorzugsorientierung ist jedoch nur wenig ausgeprägt.

- Die Prozessierung in unterschiedlichen Depositionskammern kann bei ansonsten gleichen Prozessparametern zu deutlich unterschiedlichen Vorzugsorientierungen führen.
- Vor dem Hintergrund struktureller Daten in der Literatur wird vermutet, dass die Textur polykristalliner ITO-Schichten durch die Wachstumsrate oder den Beschuss mit Ionen und/oder reflektierten neutralen Teilchen beeinflusst wird (siehe Abbildung 9.12). Somit könnte auch der Einfluss unterschiedlicher Depositionskammern und/oder Magnetrons auf die Textur verstanden werden.
- Die strukturellen Untersuchungen an polykristallinen ITO-Schichten lassen auf keine größeren morphologischen Umordnungen nach Heizen unter verschiedenen Bedingungen schließen. Der Einfluss auf die Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit wird deshalb als gering eingestuft.
- In den Diffraktogrammen treten jedoch Fremdphasen auf, die ggf. einer metastabilen SnO-Phase zugeordnet werden können. Um nanoskalige Änderungen, wie Sn-Ausscheidungen an Korngrenzen und Oberflächen zu untersuchen, ist die Röntgenbeugung jedoch nicht geeignet. Ergänzend werden daher bereits strukturelle Untersuchungen mittels TEM im Fachgebiet Oberflächenforschung durchgeführt.

Teil III.

Bedeckte Oberflächen

10. ITO/ Al_2O_3 -Grenzflächen

In den folgenden Abschnitten werden die elektronischen und chemischen Eigenschaften unterschiedlich präparierter Grenzflächen zwischen ITO und Al_2O_3 präsentiert. Die Untersuchungen erfolgten am DAISY-Mat mittels Photoelektronenspektroskopie (XPS, UPS). Die Ausbildung der Grenzflächen wurde dabei *in situ* durch schrittweises Aufbringen der Deckschicht auf das zunächst unbedeckte Substratmaterial verfolgt. Da sämtliche Präparationskammern an das integrierte System angeschlossen waren, kann eine Oxidation der Oberflächen und der Einfluss von Adsorbaten auf die Messungen ausgeschlossen werden.

Die Grenzflächen zwischen ITO und Al_2O_3 wurde von Gassenbauer [307] und in Zusammenarbeit mit Bayer [180, 308] untersucht. Die Abscheidung der Al_2O_3 -Schichten erfolgte dabei mit reaktiver Kathodenzerstäubung eines metallischen Al-Targets bzw. der Methode der Atomlagendeposition (ALD). Die Ausbildung der Grenzfläche zwischen ITO und kathodenzerstäubtem Al_2O_3 wurde bereits von Gassenbauer in Referenzen [24, 307] beschrieben. Für den Vergleich mit der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten ITO/ALD- Al_2O_3 -Grenzfläche sind die Ergebnisse von Gassenbauer in Abschnitt 10.1 nochmals im Detail aufgeführt.

Die Präparation der ITO-Substrate wurde in beiden Experimenten unter vergleichbaren Bedingungen mit einem keramischen In_2O_3 -Target mit einem Anteil von 10 Gew.% SnO_2 durchgeführt. Details der Depositionsbedingungen sind in Anhang A in Tabelle A.2 aufgeführt (Proben Nr. 12–14).

10.1. Kathodenzerstäubte Deckschicht

Die schrittweise Abscheidung der Al_2O_3 -Schicht wurde von Gassenbauer [307] mittels RF-Anregung des Plasmas auf einem ungeheizten ITO-Substrat durchgeführt. Die Deposition erfolgte dabei im oxidischen Modus (siehe Kapitel 4.1) und resultiert in vollständig oxidierten Schichten, wie anhand der XP-Übersichtsspektren in Abbildung 10.1 ersichtlich. Zum Vergleich ist außerdem ein Übersichtsspektrum einer dünnen Al-Schicht auf ITO gezeigt. Der metallische Film zeigt ausgeprägte Verlustemissionen bei höheren Bindungsenergien der Al-Rumpfniveaus, die durch die Anregung von Plasmonen zustande kommen. Diese sind für die oxidierte Schicht nicht vorhanden, was auf eine vollständige Oxidation hinweist.

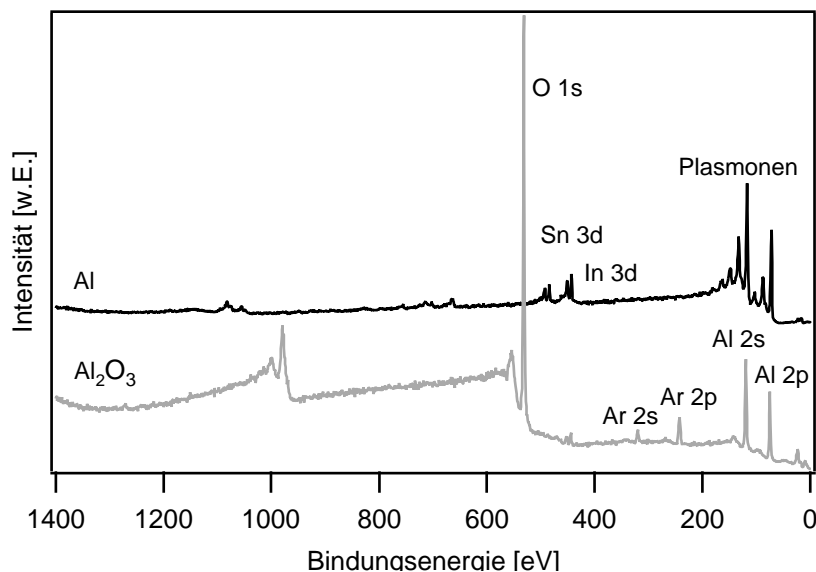


Abbildung 10.1.: XP-Übersichtsspektren einer kathodenzerstäubten Al_2O_3 - und Al-Schicht auf ITO. Aufgrund der Anregung von Plasmonen treten in der Al-Schicht bei höheren Bindungsenergien der Al 2s- und Al 2p-Linien die für Metalle typischen Verlustemissionen auf. Diese fehlen für die Al_2O_3 -Schicht und können als Hinweis für die vollständige Oxidation der Schicht gesehen werden.

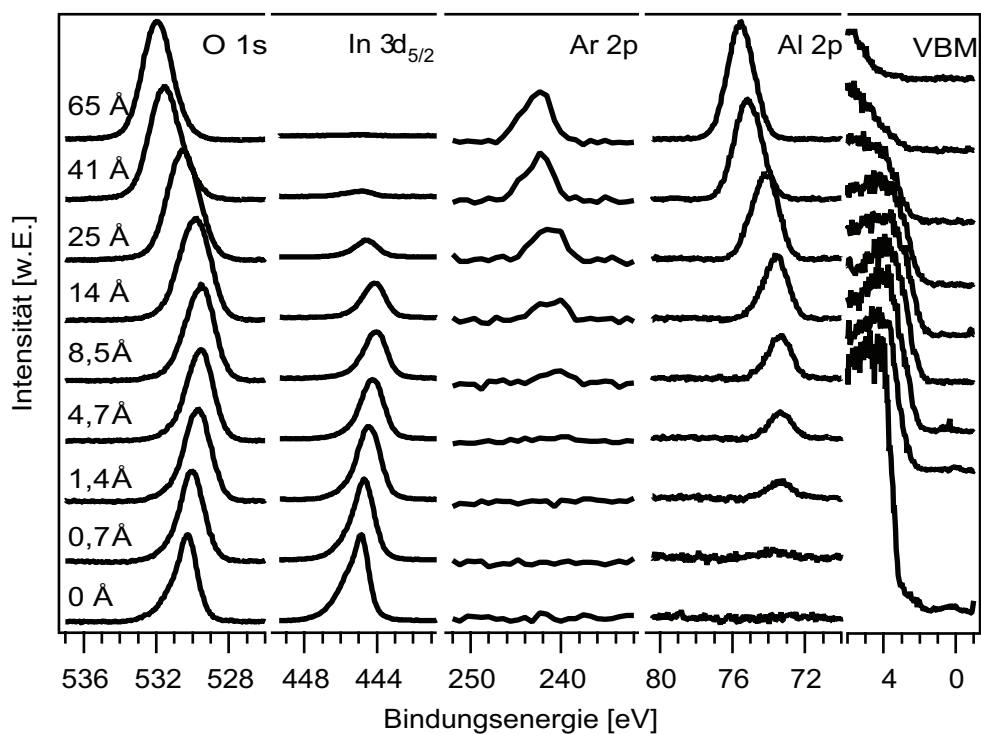


Abbildung 10.2.: XP-Detaillspektren nach schrittweiser Abscheidung von Al_2O_3 auf ITO mittels Kathodenzerstäubung. Die Ar 2p-Spektren sind Ausschnitte von Übersichtsspektren. Die angegebene Schichtdicke wurde anhand der Abschwächung der In $3d_{5/2}$ -Emission ermittelt. (Adapted from [307] with permission from the PCCP Owner Societies.)

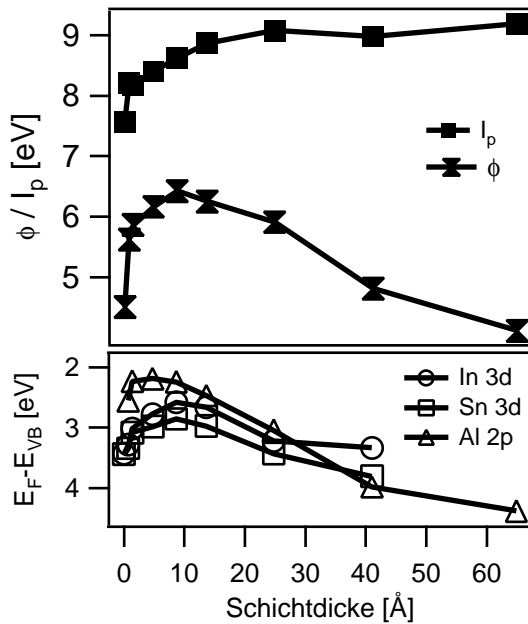


Abbildung 10.3: Bindungsenergie-Verschiebungen der Rumpfniveaus (unten) sowie Verlauf der Austrittsarbeit und des Ionisationspotentials (oben) mit zunehmender Schichtdicke der Al_2O_3 -Schicht. Um die Verschiebung des Valenzbandmaximums zu verfolgen, wurde von den Bindungsenergien der Rumpfniveaus im unteren Graph die Abstände zwischen Valenzbandmaximum und Rumpfniveau des ITO-Substrats bzw. der Al_2O_3 -Schicht am Ende der Deposition abgezogen. (Adapted from [307] with permission from the PCCP Owner Societies.)

Detail-Spektren der Rumpfniveaus, die nach jedem Depositionsschritt aufgenommen wurden, sind in Abbildung 10.2 zu sehen. Die In $3d_{5/2}$ - und O $1s$ -Spektren der unbedeckten ITO-Schicht zeigen eine starke Asymmetrie, die auf die Anregung von Plasmonen des freien Elektronengases zurückzuführen ist [24, 26]. Die hohe Dotierung spiegelt sich auch in der großen Bindungsenergie des Valenzbandmaximums von $3,44 \pm 0,1$ eV wider. Das Fermi-Niveau liegt damit weit im Leitungsband, was auch anhand einer Emission an der Fermi-Energie (Bindungsenergie gleich 0 eV) sichtbar ist.

Mit zunehmender Dicke der abgeschiedenen Al_2O_3 -Schicht nimmt die Intensität der In $3d_{5/2}$ -Emission durch Absorption ab, während die Al $2p$ -Emission entsprechend an Intensität gewinnt. Für die O $1s$ -Rumpf-Niveaus sind hingegen kaum Intensitätsänderungen auszumachen, da die beiden Oxide vergleichbare Bindungsenergien besitzen. Aufgrund der Überlagerung der Emissionen beider Materialien ändert sich mit zunehmender Schichtdicke die Form des Valenzbands. Außerdem fällt auf, dass ab einer Schichtdicke von etwa 8 Å eine Ar-Emission auftritt, die auf eine Implantation von Ar-Ionen in die wachsende Schicht hindeutet (siehe folgende Diskussion).

Während der Grenzflächenbildung sind große Änderungen der Bindungsenergie zu beobachten. Bis zum Auftreten der Ar-Emission verschieben alle Rumpfniveaus zu niedrigeren Bindungsenergien, um danach wieder deutlich zuzunehmen. Die anfängliche Abnahme der Bindungsenergie ist auf ein Sinken des Fermi-Niveaus unterhalb des Leitungsbandminimums zurückzuführen. Die starke Abnahme der Ladungsträgerkonzentration spiegelt sich auch in einer symmetrischen Linienform der In $3d_{5/2}$ - und O $1s$ -Emissionen wider [24, 26]. Die Verschiebungen der Rumpf-Niveaus sind in Abbildung 10.3 zusammengefasst.

Die Spektren geben keine Hinweise auf eine Grenzflächenreaktion. Offensichtlich ist der Sauerstoffanteil im Prozessgas hoch genug, so dass es zu keiner Reduktion der ITO-Oberfläche durch auftreffende Al-Ionen und -Atome kommt. Die Verschiebung der Rumpfniveaus zu niedrigeren Bindungsenergien während der ersten Depositionsschritte ist vermutlich, mit einer Besonderheit des Abscheideprozesses zu erklären. Wie in Kapitel 4.1 dargelegt, können negativ geladene Ionen im Kathodenfall vor dem Target beschleunigt werden und das Substrat bombardieren. Aufgrund des Potentialabfalls von $> 100 \text{ V}$ ist es möglich, dass negativ geladene Sauerstoffionen ausreichend Energie gewinnen, um in die Oberfläche des Substrats implantiert zu werden. Begünstigend könnte dabei die hohe Anzahl struktureller Leerstellen der Bixbyit-Struktur wirken. Die Abnahme der Ladungsträgerkonzentration im ITO während der Al_2O_3 -Deposition könnte somit auf die Kompensation von Sn-Dotanden durch interstitiellen Sauerstoff zurückzuführen sein.

Im weiteren Verlauf des Experiments wird eine Verschiebung der Rumpfniveaus zurück zu größeren Bindungsenergien beobachtet. Dies entspricht einem Anstieg des Fermi-Niveaus und ist ein Hinweis auf die Kompensation positiver Ladungen an der Grenzfläche. Da die Verschiebung mit dem Auftreten der Ar-Emission korreliert, wird geschlossen, dass Ar^+ -Ionen in die Al_2O_3 -Schicht implantiert werden. Erklärt werden kann dies mit der sich ändernden Leitfähigkeit der Substratoberfläche mit zunehmender Bedeckung. Sobald die Al_2O_3 -Schicht vollständig geschlossen ist, findet ein Übergang von einem gut leitfähigen geerdeten Substrat hin zu einem elektrisch isolierenden Substrat statt. Die unterschiedliche Beweglichkeit von Elektronen und Ionen im Plasma der RF-Anregung führt schließlich zur Ausbildung des Anodenfalls und einer Beschleunigung positiv geladener Ar-Ionen auf das Substrat (siehe Kapitel 4.1). Somit ist wahrscheinlich auch die Erhöhung des Fermi-Niveaus für Schichtdicken $> 9 \text{ \AA}$ eine Besonderheit des verwendeten Abscheideprozesses.

Neben XP-Spektren wurden von Gassenbauer [307] auch UPS-Messungen zur Bestimmung der Oberflächenpotentiale nach jedem Depositionsschritt durchgeführt. Die He I-Spektren (21,2 eV Anregungsenergie) der Valenzbänder sind in Abbildung 10.4 gezeigt. Die Verschiebungen stimmen weitgehend mit denen der XP-Rumpfniveaus überein. Ebenso zeigt das UP-Spektrum der unbedeckten ITO-Schicht eine Fermi-Kante, die bereits nach der ersten Abscheidung wegen des sinkenden Fermi-Niveaus verschwindet. Der Verlauf der Austrittsarbeit und des Ionisationspotentials, die anhand der Bindungsenergien der Valenzbandmaxima und Sekundärelektronenkanten bestimmt wurden (siehe Kapitel 4.3), sind in Abbildung 10.3 gezeigt. Die Austrittsarbeit und das Ionisationspotential zeigen zu Beginn der Messung für kathodenzerstäubte polykristalline ITO-Schichten typische Werte von 4,5 eV bzw. 7,6 eV (siehe Kapitel 7.1.3). Bis zu einer Al_2O_3 -Dicke von $\sim 9 \text{ \AA}$ steigt die Austrittsarbeit auf 6,4 eV an. Anschließend sinkt die Austrittsarbeit wieder parallel mit der Zunahme der Bindungsenergie des Valenzbandmaximums auf 4,1 eV (steigendes Fermi-Niveau). Auch das Ionisationspotential steigt mit zunehmender Bede-

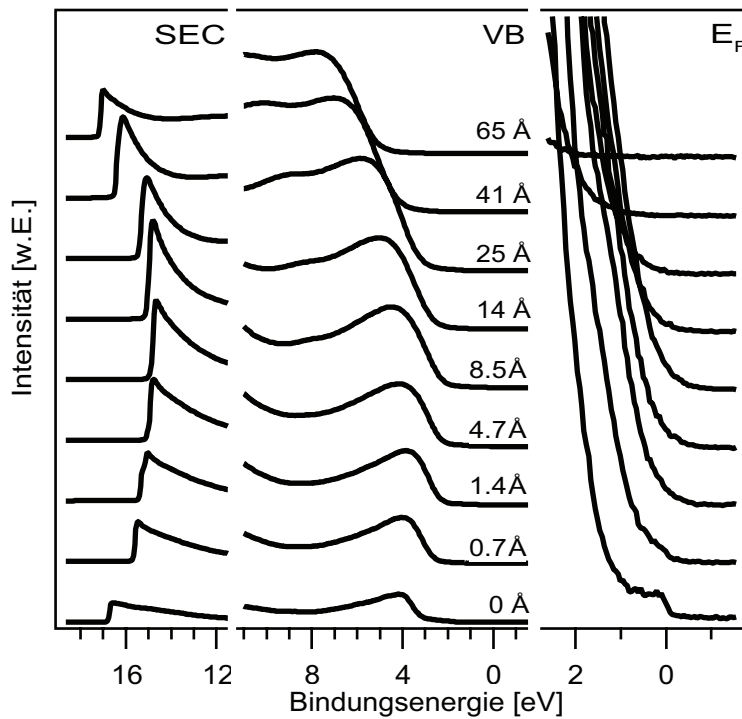


Abbildung 10.4: UP-Valenzbandspektren aufgenommen nach schrittweiser Deposition von Al_2O_3 auf ITO. Die angegebene Al_2O_3 -Schichtdicken wurden aus der Abschwächung des $\text{In } 3d_{5/2}$ -Rumpfniveaus berechnet. Zur besseren Betrachtung wurde der Bereich der Fermi-Kante (rechts) und der Sekundärelektronenkante (links) vergrößert. (Adapted from [307] with permission from the PCCP Owner Societies.)

ckung an und erreicht seinen Sättigungswert von $\gtrsim 9$ eV für eine Schichtdicke von ~ 25 Å. Folglich ist die Zunahme der Austrittsarbeit neben der Fermi-Niveau-Verschiebung auch auf die Ausbildung eines Oberflächendipols zurückzuführen. Die Abnahme der Austrittsarbeit für Schichtdicken > 9 Å ist hingegen ausschließlich Folge des steigenden Fermi-Niveaus. Die Ausbildung eines Oberflächendipols weist auf eine Änderung der Oberflächenterminierung hin, wie in Kapitel 7 ausführlich dargelegt. Im Fall der betrachteten Oxidoberflächen werden hohe Werte für sauerstoffreiche Oberflächen erwartet. Allerdings sind für Al_2O_3 keine Vergleichswerte bekannt, so dass auf eine weiterführende Diskussion zunächst verzichtet wird.

Eine Zusammenfassung ist in Abbildung 10.5 dargestellt, die den Bandverlauf des ITO-Substrats und der Al_2O_3 -Schicht schematisch in drei Stadien der Grenzflächenbildung zeigt. Die Bandanpassung zwischen den beiden Materialien wurde anhand des Verlaufs der Bindungsenergien mit der Schichtdicke im unteren Graph in Abbildung 10.3 abgeleitet. Der Valenzbandversatz kann im Bereich mittlerer Schichtdicken abgelesen werden, in dem die Bindungsenergien von Substrat und Schicht parallele Verschiebungen zeigen. Für geringere Schichtdicken ist die elektronische Struktur noch nicht vollständig ausgebildet, während für größere Schichtdicken der Potentialabfall über die Al_2O_3 -Schicht zu größeren Bindungsenergieverschiebungen der Al-Emission im Vergleich zu denen des ITO-Substrats führt. Im Schichtdickenbereich von 10–25 Å liegt das Valenzbandmaximum der Al_2O_3 -Schicht in Bezug auf das Fermi-Niveau höher als jenes der ITO-Schicht, so dass sich ein Versatz von etwa 200 meV ergibt.

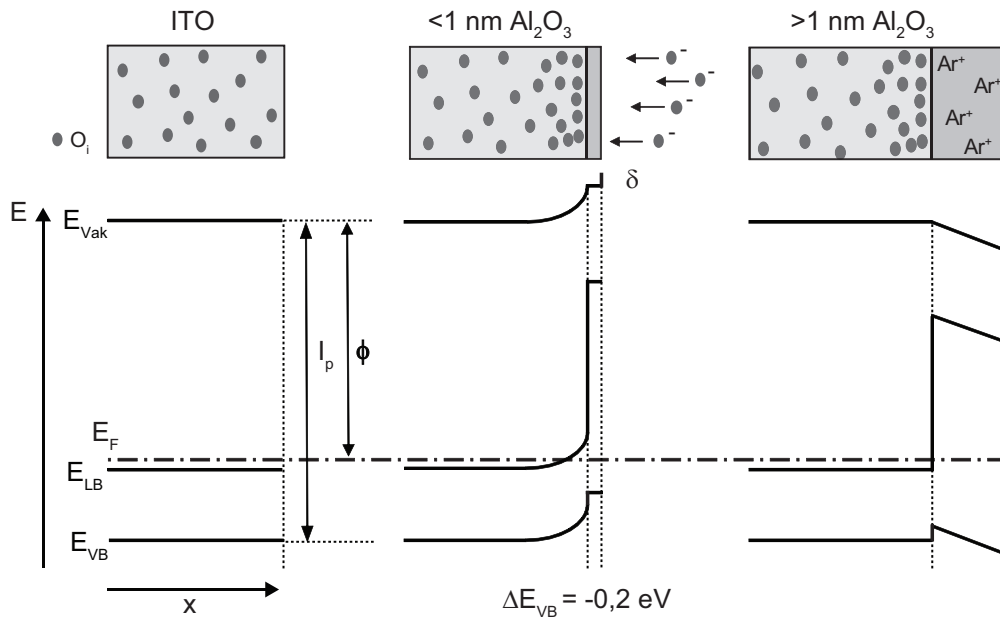


Abbildung 10.5.: Zusammenfassung der experimentellen Beobachtung und des Bandverlaufs in drei Stadien der Grenzflächenbildung bei Abscheidung von Al_2O_3 mittels reaktiver Kathodenzerstäubung auf ITO. Abkürzungen stehen für das Valenzbandmaximum (E_{VB}), Das Leitungsbandminimum (E_{LB}), das Vakuum-Niveau (E_{Vak}), das Fermi-Niveau (E_F), das Ionisationspotential (I_p), die Austrittsarbeit (ϕ), den Valenzbandversatz (ΔE_{VB}) und die Änderung des Oberflächendipols (δ). (Adapted from [307] with permission from the PCCP Owner Societies.)

10.2. Atomlagendeposition der Deckschicht

Der Vorteil der Atomlagendeposition (ALD) gegenüber gerichteten Abscheidungsverfahren, wie der Kathodenzerstäubung, wird in einer homogenen Bedeckung auch rauer Oberflächen bei geringster Schichtdicke gesehen. Darüber hinaus gilt das Verfahren als äußerst schonend für die Substratoberfläche, da kein Beschuss mit Ionen oder anderen Teilchen auftritt. Somit scheint die ALD hervorragend für die Modifikation von Oberflächen bzw. die Aufbringung ultra dünner Barrierschichten (Monolagen) geeignet.

Die Grenzflächenbildung zwischen ITO und Al_2O_3 wurde deshalb auch mittels Atomlagendeposition der Deckschicht in Zusammenarbeit mit Bayer [180, 308] untersucht. Hierzu wurde eine eigene Depositionskammer aufgebaut und an das integrierte System DAISY-Mat angeflanscht. Als Präkursor und Reagenz kamen Trimethyl-Aluminium (TMA) bzw. Wasser zum Einsatz (siehe Kapitel 4.2). Die Abscheidung erfolgte bei 200 und 300 °C auf einem kathodenzerstäubten ITO-Substrat (vgl. Tabelle A.2 auf Seite XXV). Weitere Details zu der Depositionskammer und den verwendeten Ausgangsstoffen finden sich in Referenzen [180, 308].

Abbildung 10.6 zeigt die Rumpfniveaus, die bei der schrittweisen Abscheidung der Al_2O_3 -Schicht mittels XPS aufgenommen wurden. Die Deposition erfolgte bei einer Substrattemperatur von 200 °C. Aufgrund der hohen Lage des Fermi-Niveaus ($E_F - E_{VBM} =$

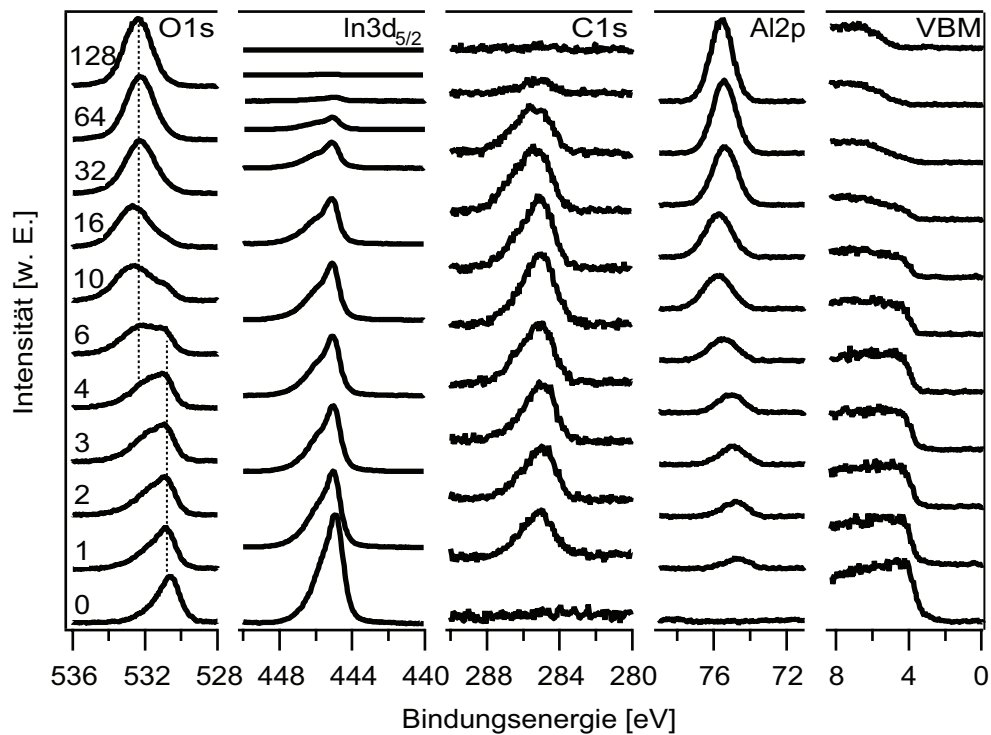


Abbildung 10.6.: XP-Detailspektren nach schrittweiser Abscheidung von Al_2O_3 auf ITO mittels ALD bei einer Substrattemperatur von 200 °C. Die Anzahl der Zyklen ist neben den O 1s-Spektren vermerkt.

3, $02 \pm 0,1$ eV) der unbedeckten ITO-Schicht sind asymmetrische Linienformen der In $3d_{5/2}$ - und O 1s-Emissionen zu beobachten. Wie bereits erwähnt, lassen sich diese auf Verlustemissionen zurückführen, die durch Anregung von Plasmonen des freien Elektronengases entstehen [24, 26]. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Intensität der In $3d_{5/2}$ -Emission durch Absorption kontinuierlich ab, während die der Al 2p-Emission zunimmt. Die Ab- bzw. Zunahme der Intensität lässt sich auch im Verlauf der O 1s-Spektren beobachten, welche bei niedrigen Bindungsenergien eine Substratkomponente und bei höheren Bindungsenergien eine Komponente der Al_2O_3 -Deckschicht aufweisen. Ganz analog ändert sich durch die Überlagerung von Substrat- und Schichtemissionen auch die Form des Valenzbandes im Laufe der Abscheidung. Hinweise auf die vollständige Oxidation der ALD- Al_2O_3 -Schicht liefert der Vergleich des Al 2p-O 1s-Intensitätsverhältnisses und der Linienformen nach 128 Zyklen mit denen kathodenzerstäubter Al_2O_3 -Schichten. Darüber hinaus stimmt auch die Bindungsenergie Differenz aus Rumpfniveau und Valenzbandmaximum zwischen ALD- und kathodenzerstäubten Al_2O_3 -Schichten überein, die eine Materialkonstante darstellt. Wie anhand der C 1s-Spektren abgeleitet werden kann, werden geringe Mengen Kohlenwasserstoffe in der Nähe der Grenzfläche in die Schicht eingebaut. Diese Beobachtung wurde auch durch Aufnahme eines Sputtertiefenprofils bestätigt (nicht gezeigt). Vergleichbare Beobachtungen wurden für die Grenzfläche gemacht, die bei 300 °C abgeschieden wurde.

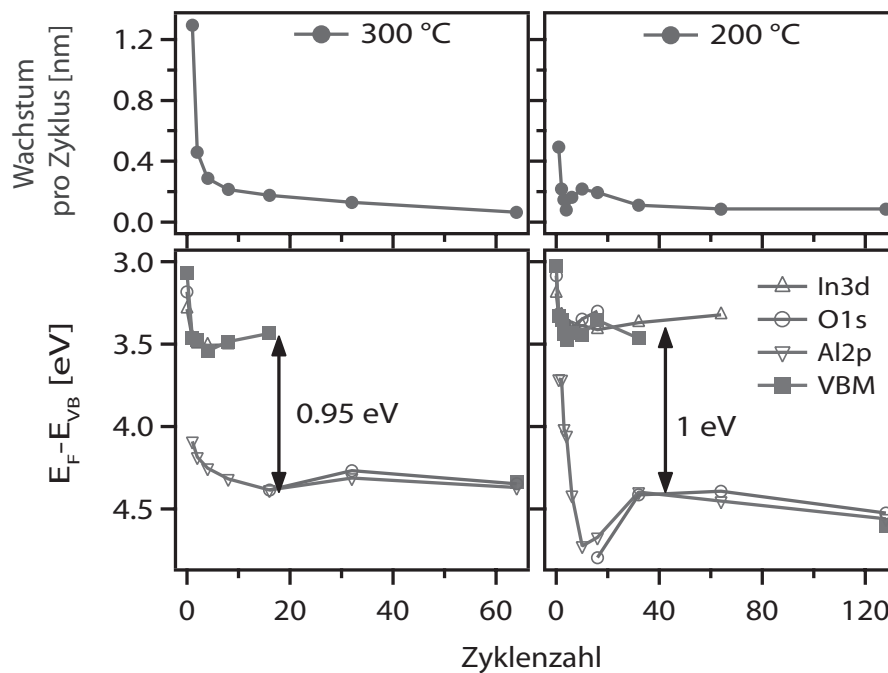


Abbildung 10.7.: Wachstum pro Zyklus bestimmt aus der Dämpfung der Intensität der In $3d_{5/2}$ -Rumpfniveaus gegenüber der Zyklenzahl für die Abscheidung bei 200 und 300 °C (oben). Verlauf des Valenzbandmaximums relativ zum Fermi-Niveau von Schicht und Substrat abgeleitet aus den Rumpfniveaus bei 200 und 300 °C und aufgetragen gegenüber der Zyklenzahl (unten). (Reprinted with permission from [308]. Copyright 2012 American Chemical Society.)

Wachstum pro Zyklus

Aus der Dämpfung der Substratmissionen kann für jede Messung die Al_2O_3 -Schichtdicke berechnet werden (vgl. Gleichung 4.9). Zusammen mit der Zyklenzahl lässt sich so das Schichtwachstum pro Zyklus ermitteln, welches gegenüber der Zyklenzahl in Abbildung 10.7 aufgetragen ist. Dargestellt ist ebenfalls der Verlauf für die Grenzfläche, die bei einer Substrattemperatur von 300 °C präpariert wurde. Es fällt auf, dass das Schichtwachstum pro Zyklus entgegen der Erwartung nicht konstant, sondern zu Beginn der Abscheidung deutlich höher ist und mit zunehmender Zyklenzahl stark abfällt. Mit einem Wachstum von 1,3 nm gegenüber 0,5 nm im ersten Zyklus ist dieses Verhalten für die Grenzfläche, die bei 300 °C präpariert wurde deutlicher ausgeprägt. In beiden Fällen sättigt das Schichtwachstum pro Zyklus bei $\sim 0,09$ nm. Dieser Wert ist typisch für das Wachstum auf Silizium-, Al_2O_3 - und Metallsubstraten auf denen die ALD mittels TMA und Wasser eingehend untersucht wurde (siehe [153] und Referenzen darin). Da die Wachstumsrate nach mehreren Zyklen eine Sättigung bei $\sim 0,09$ nm erreicht, werden Gasphasenreaktionen mit anderen Spezies in der Depositionskammer ausgeschlossen und das Substrat als Sauerstoffquelle in Betracht gezogen. Diese Annahme wurde durch XPS-Messungen nach jedem Halbzyklus bestätigt, die bereits ein Al_2O_3 -Wachstum nach dem ersten TMA-Puls zeigen (siehe [180]). Grundsätzlich kommen drei Sauerstoffquellen

in Frage:

- Durch die Kontamination der Oberfläche mit sauerstoffhaltigen Spezies, wie z. B. Wasser, findet bereits im ersten Halbzyklus eine Umsetzung des TMA zu Al_2O_3 statt. Solche Phänomene wurden für Abscheidung von HfO_2 beschrieben [309], sind jedoch im vorliegenden Fall als Ursache auszuschließen. Zum einen fand die Präparation gänzlich ohne Vakuumbruch statt, zum anderen ist eine Monolage adsorbierter Wassermoleküle nicht ausreichend, um die hohen Wachstumsraten zu erklären.
- Tallarida *et al.* [310] haben eine Reaktion des TMA-Präkursors mit RuO_x zu Ru und Al_2O_3 beschrieben. Eine vergleichbare chemische Reduktion mit Gittersauerstoff des ITO-Substrats kann jedoch ausgeschlossen werden, da keine metallischen Indium- und Zinn-Komponenten in den Spektren auftreten.
- ITO verfügt über eine hohe Konzentration interstitiellen Sauerstoffs [37], der ein ausreichend großes Sauerstoffreservoir darstellt.

Für den letzten Punkt spricht die Beobachtung von Gassenbauer *et al.* [25], dass bereits bei Raumtemperatur interstitieller Sauerstoff aus dem ITO ausgebaut wird und abgeschiedene ZnPc-Moleküle auf der Oberfläche oxidiert. Es scheint daher plausibel, dass bei den erhöhten Substrattemperaturen der interstitielle Sauerstoff ausreichend mobil ist, um nach und nach eine chemische Reaktion mit den TMA-Molekülen an der Oberfläche einzugehen. Der Ausbau von interstitiellem Sauerstoff sollte mit einem Anstieg der Ladungsträgerkonzentration einhergehen, da immer weniger Sn-Donatoren komplexiert vorliegen. Übereinstimmend wird eine Verschiebung des Fermi-Niveaus zu höheren Bindungsenergien beobachtet und eine Zunahme der Asymmetrien der Substratemissionen (vgl. Abbildung 10.7 und 10.6) [24, 26]. Die Position des Fermi-Niveaus nach dem Wachstum der Al_2O_3 -Schicht zählt dabei zu den höchsten jemals gemessenen Werten [26, 28]. Dies deutet darauf hin, dass die Konzentration interstitiellen Sauerstoffs den geringst möglichen Wert erreicht hat.

Das Modell wird weiterhin durch die Beobachtung gestärkt, dass bei 300 °C das Wachstum pro Zyklus deutlich größer ist als bei 200 °C. Die Abnahme der Wachstumsrate mit zunehmender Zyklenzahl lässt sich in diesem Rahmen durch die zunehmende Al_2O_3 -Schichtdicke erklären, die die Diffusion behindert und schließlich die Sauerstoffquelle versiegen lässt. Zur Veranschaulichung sind die Vorgänge während des ersten TMA-Halbzyklus beispielhaft in Abbildung 10.8 skizziert.

Bandanpassung

Die Bindungsenergieverläufe der Valenzbandmaxima von Substrat und Schicht mit der Zyklenzahl sind im unteren Teil von Abbildung 10.7 für beide Grenzflächenmessungen

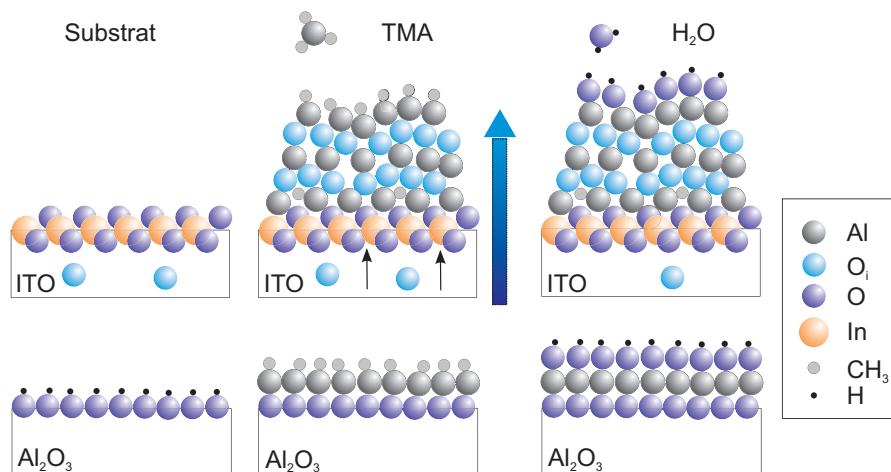
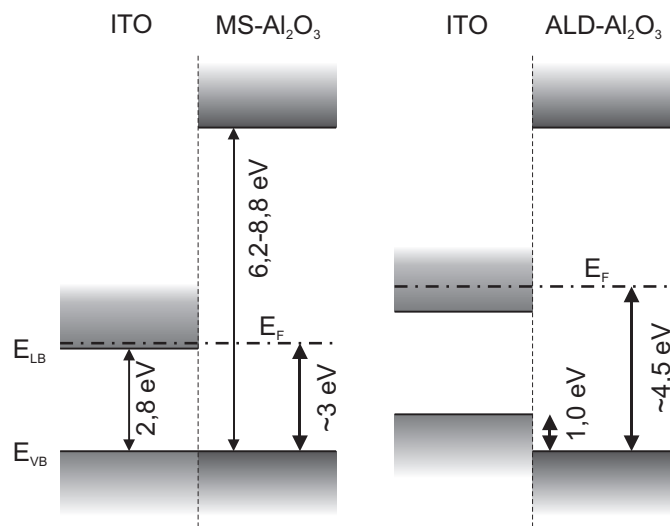


Abbildung 10.8.: Schematische Darstellung des Wachstums von Al_2O_3 mittels TMA und Wasser während der ersten Halbzuklen. Die Umsetzung des TMA zu Al_2O_3 bereits im ersten Halbzuklen wird auf die Diffusion von interstitiellem Sauerstoff aus dem Substrat zurückgeföhrt. (Reprinted with permission from [308]. Copyright 2012 American Chemical Society.)

Abbildung 10.9: Bandanpassungen zwischen ITO und Al_2O_3 . Die Präparation der Grenzflächen erfolgte mittels reaktiver Kathodenzerstäubung [307] (links) bzw. Atomlagendeosition (rechts). Der Versatz der Valenzbänder wurde direkt aus den XPS-Daten abgeleitet. Die Bandlücken entsprechen Werten aus der Literatur. Da die Struktur der Al_2O_3 -Schicht nicht bestimmt wurde, ist für die Al_2O_3 -Bandlücke nur ein Bereich typischer Werte genannt (siehe Abschnitt 2.2). (Reprinted with permission from [308]. Copyright 2012 American Chemical Society.)



aufgetragen. Aufgrund der Überlagerung der Valenzbandemissionen von Substrat und Schicht wurden die Verschiebungen anhand der Rumpfniveaus abgeleitet, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben. Beide Grenzflächen zeigen sehr ähnliche Verläufe. Die Verschiebung der Substrat und Schichtemissionen zu höheren Bindungsenergien während der ersten Zyklen kann grundsätzlich als Ausbildung einer Anreicherungsrandschicht interpretiert werden, da, wie zuvor diskutiert, interstitieller Sauerstoff aus dem ITO diffundiert. Das hohe Wachstum während der ersten Zyklen spricht jedoch eher dafür, dass größere Mengen Sauerstoff aus dem Volumen der ITO-Schichten diffundieren und somit Oberfläche und Volumen gleichermaßen an Sauerstoff verarmen (Flachband-Fall). Dies scheint auch aufgrund der erhöhten Substrattemperaturen wahrscheinlich, die die Diffusion beschleunigen.

Aus Abbildung 10.7 (unten) lässt sich für beide Substrattemperaturen der Versatz der Valenzbänder an der Grenzfläche bei mittleren Schichtdicken zu $\Delta E = 1,0 \pm 0,1$ eV ableiten. Dabei liegt das Valenzbandmaximum des ALD- Al_2O_3 mehr als 1 eV tiefer als im Fall der kathodenzerstäubten Grenzfläche. In Abbildung 10.9 sind die Bandanpassungen für die mittels ALD präparierte und die kathodenzerstäubte Grenzfläche gegenübergestellt.

10.3. Zusammenfassung und Diskussion

Der Vergleich in Abbildung 10.9 macht deutlich, dass in Abhängigkeit der Depositionsmethode sehr unterschiedliche Bandanpassungen realisiert werden können. Grundsätzlich werden jedoch für Halbleiter-Heterogrenzflächen keine großen Variationen der Bandanpassung aufgrund der Grenzflächenpräparation erwartet [311–313]. Ausnahmen stellen Grenzflächen zwischen heterovalenten Verbindungshalbleitern dar, d. h. zwischen Halbleitern unterschiedlicher Valenz von Anionen und/oder Kationen [314–316]. Da im diskutierten Fall Indium und Aluminium isovalent sind, wird ein Einfluss der Oberflächenorientierung und atomaren Anordnung an der Grenzfläche ausgeschlossen.

Der große Versatz im Fall der ITO/ALD- Al_2O_3 -Grenzfläche überrascht zudem, da für eine Reihe von Oxid-Halbleitern eine Angleichung der Valenzbandmaxima an der Grenzfläche beobachtet wird, wie im Fall der kathodenzerstäubten ITO/ Al_2O_3 -Grenzfläche. Eine solche Beobachtung wird i. d. R. für Halbleiter gemacht, deren Valenzbänder sich hauptsächlich von O 2p-Orbitalen ableiten [311]. Die Zustände liegen meist bei vergleichbaren Energien und führen zu geringen Diskontinuitäten im Valenzbandverlauf.¹ Diese Beobachtung wird auch für viele II-VI-Halbleiter mit gleichen Anionen gemacht und wird als *Common Anion Rule* bezeichnet [311]. Ausnahmen stellen Oxide dar, deren Valenzbänder auch Anteile von Kationenorbitalen enthalten (z. B. Cu 3d in Cu_2O oder Pb 6s in PbTiO_3) [311, 317, 318]. Ihre Valenzbänder liegen 1–2 eV höher. Weitere Abweichungen von der *Common Anion rule* finden sich vor allem für kovalent gebundene Halbleiter, die aufgrund induzierter Grenzflächenzustände zu einem starken Fermi-Level-Pinning neigen [312, 313, 319]. Ein solcher Einfluss wird jedoch für die ITO/ Al_2O_3 -Grenzfläche ausgeschlossen, da die kathodenzerstäubte Grenzfläche offensichtlich kein Fermi-Level-Pinning zeigt, wie an der ausgeprägten Bandverbiegung im Verlauf der Abscheidung erkennbar ist. Induzierte Grenzflächenzustände sollten außerdem unabhängig von der Depositionsmethode zu einer Fixierung des Fermi-Niveaus führen. Aufgrund des überwiegenden O 2p-Charakters der Valenzbänder von In_2O_3 und Al_2O_3 entspricht der ge-

¹Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, variiert nach DFT-Rechnungen von Lee *et al.* [106] die Lage des Valenzbandmaximums zwischen den verschiedenen Al_2O_3 -Modifikationen. Die unterschiedlichen Bandanpassungen könnten somit auch auf die Ausbildung verschiedener Kristallstrukturen der Al_2O_3 -Schichten zurückzuführen sein. Dieser Aspekt muss durch Strukturuntersuchen geklärt werden und wird im Folgenden nicht weiter berücksichtigt.

ringe Valenzbandversatz der kathodenzerstäubten Grenzfläche eher der Erwartung einer ungestörten Bandanpassung gemäß der *Common Anion Rule*.

Gestützt wird diese Sicht durch den Vergleich der Lage des Fermi-Niveaus in ALD- Al_2O_3 -Schichten auf verschiedenen oxidischen Substraten. Wie anhand von Abbildung 10.7 ersichtlich, liegt das Fermi-Niveau in den untersuchten ALD- Al_2O_3 -Schichten etwa bei $(E_F - E_{VB})_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4,5 \pm 0,2 \text{ eV}$. Vergleichbare Positionen wurden auch nach der Abscheidung auf verschiedenen SnO_2 - und Cu_2O -Substraten gefunden [320]. Dies spricht für ein Fermi-Level-Pinning in ALD- Al_2O_3 -Schichten, was die Abweichung der Bandanpassung zwischen den beiden Präparationsmethoden erklärt.

Mit einem Abstand von $(E_F - E_{VB})_{\text{ITO}} = 3,5 \text{ eV}$ liegt das Fermi-Niveau im ITO-Substrat weit im Leitungsband. Höhere Werte wurden bisher nicht beobachtet [4, 26, 28]. Jede Verschiebung zu höheren Bindungsenergien würde folglich zu der Bildung einer Raumladungszone hoher Ladungsdichte und somit zu der Ausbildung eines Dipols wie bei Grenzflächen zwischen zwei Metallen führen. Folglich ist das Fermi-Niveau im ITO nicht über die Grenze von $3,5 \text{ eV}$ zu heben, was durch verschiedene Defekt-Rechnungen mittels DFT bestätigt wird [62, 63, 321]. Zusammen mit dem Pinning-Niveau im ALD- Al_2O_3 ergibt sich damit der Valenzbandversatz an der Grenzfläche zwangsläufig zu:

$$\Delta E_{\text{VB}} = (E_F - E_{\text{VB}})_{\text{Al}_2\text{O}_3} - (E_F - E_{\text{VB}})_{\text{ITO}} \geq 1,0 \text{ eV} \quad (10.1)$$

Dies entspricht der experimentellen Beobachtung. Als mögliche Ursache für ein Fermi-Level-Pinning kommen Defekte in Frage, die während der Präparation der ALD- Al_2O_3 -Schicht gebildet werden. Eine Fixierung des Fermi-Niveaus ist z. B. durch einen ambipolaren Defekt oder ein Defektpaar möglich, welches sowohl negative als auch positive Ladungszustände annehmen kann. Letztere können Donor-/Akzeptor-Paare sein, wie z. B. Frenkel- oder Schottky-Defekte. Anhand von Abbildung 10.10 soll das Prinzip des Fermi-Level-Pinnings durch Defekte skizziert werden.

Im mittleren Teil der Abbildung ist die Möglichkeit der Fixierung des Fermi-Niveaus durch ein Defektpaar skizziert. Es wird beispielhaft davon ausgegangen, dass einfach geladene Donor- und Akzeptorzustände in der Bandlücke liegen, wobei $E_A < E_D$ (vgl. das Banddiagramm in Abbildung 10.10). Zunächst soll der Fall betrachtet werden, dass die Defekte ausreichend mobil sind. Die Konzentrationen von Akzeptoren und Donatoren sind dann durch ihre Bildungsenthalpien gegeben, deren Verläufe in Abbildung 10.10 skizziert sind. Der Knick ergibt sich aufgrund der Abhängigkeit der Bildungsenthalpien vom Fermi-Niveau im Fall geladener Defekte und markiert den Umladungspunkt. Wird das Fermi-Niveau z. B. durch extrinsische n-Dotierung nach rechts verschoben, so nimmt die Bildungsenthalpie der intrinsischen Donatoren zu und ihre Konzentration entsprechend ab. Ganz analog wird die Konzentration der intrinsischen Akzeptoren zunehmen.

Geht man nun davon aus, dass die Diffusion nicht ausreicht, um eine Anpassung der Kon-

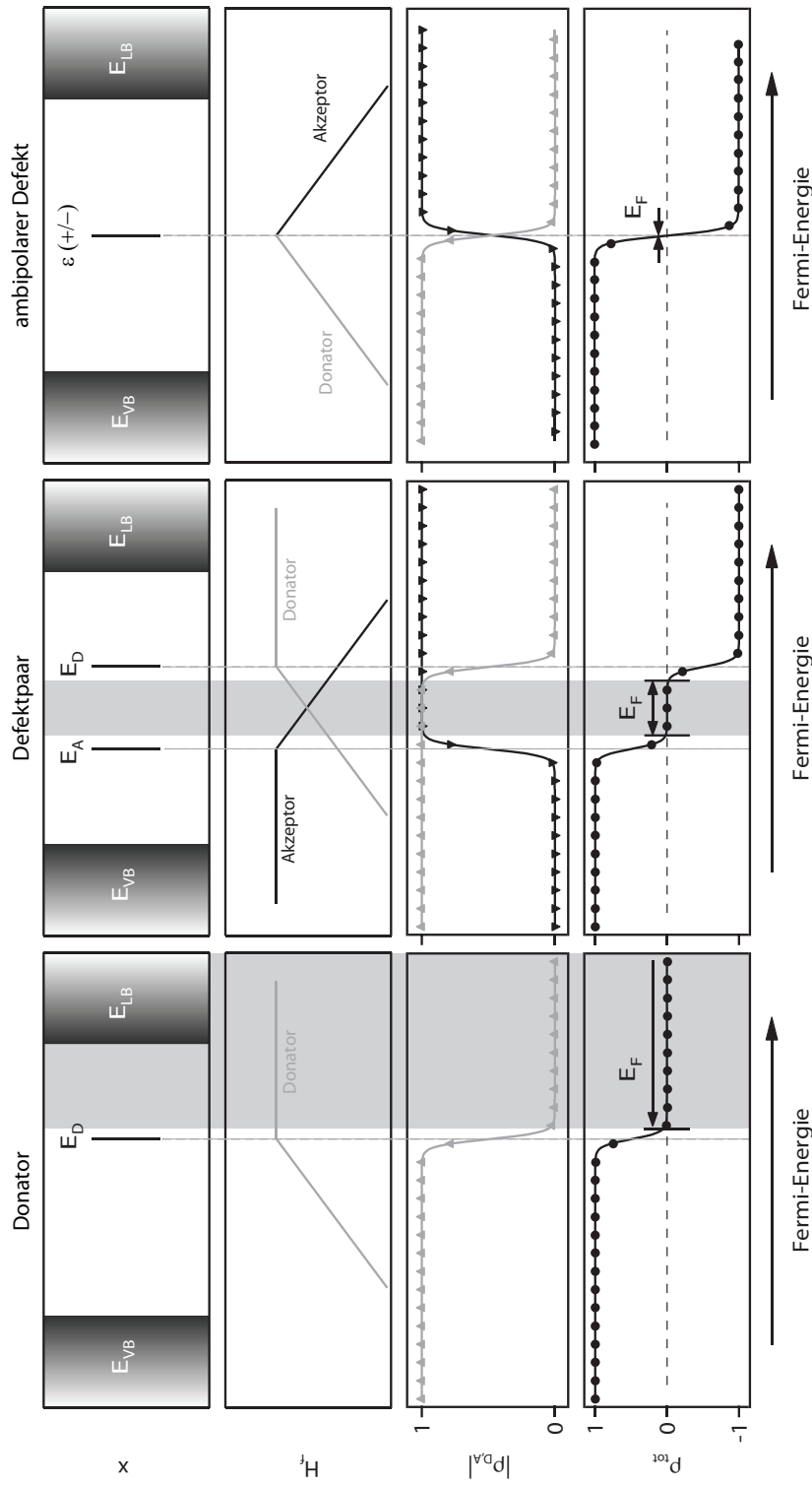


Abbildung 10.10.: Gegenüberstellung folgender Größen in Abhängigkeit des Fermi-Niveaus für einen Donator (links), ein Defektpaar (Mitte) und einen ambipolaren Defekt (rechts) von oben nach unten: Ort (Energiebanddiagramm), Bildungsenthalpie des Akzeptor- und Donatorzustands, relative Ladung der Donor-/Akzeptor-Zustände und relative Gesamtladung des Defektpaars bzw. des ambipolaren Defekts. Für $T > 0$ K führt die thermische Aufweichung der Fermiverteilung zu einem kontinuierlichen Übergang zwischen den Ladungszuständen. Für hohe Defektdichten ist das Fermi-Niveau in dem gekennzeichneten Bereich fixiert. Sämtliche Einheiten wurden willkürlich gewählt. (nach [308], mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society)

zentrationen entsprechend dem thermodynamischen Defektgleichgewicht zu erzielen, so sind die Defektkonzentrationen eingefroren und nicht mehr abhängig von den Bildungsenthalpien. In diesem Fall ist, bei gleicher Konzentration von Akzeptoren und Donatoren, Ladungsneutralität nur zwischen den beiden Umladungspunkten gegeben. Dies ist anhand des Verlaufs für die relative Ladung der Akzeptoren und Donatoren im unteren Teil von Abbildung 10.10, unter Berücksichtigung der thermischen Verbreiterung der Fermi-Funktion, verdeutlicht. Aus der Betrachtung ergibt sich, dass nur für Fermipositionen zwischen den beiden Umladungspunkten die Gesamtladung des Defektpaares Null beträgt (unterster Graph in Abbildung 10.10). Für $E_F > E_D$ bzw. $E_F < E_A$ steigt die Ladung hingegen auf $-N_{Def}$ bzw. $+N_{Def}$ an, wenn N_{Def} für die Anzahl der Defektpaare steht. Für hohe Defektdichten hätte dies die Ausbildung einer enormen Raumladung zur Folge, so dass das Fermi-Niveau zwischen E_A und E_D fixiert ist.

Um den Valenzbandversatz an der ITO/ALD-Al₂O₃-Grenzfläche zu erklären genügt es, wenn das Fermi-Niveau im ALD-Al₂O₃ keine Werte kleiner als 4,5 eV annehmen kann, da das Fermi-Niveau im ITO, wie bereits diskutiert, nach oben beschränkt ist. Gemäß den bisherigen Ausführungen würde folglich bereits ein Donator mit einem Umladungspunkt bei $\sim 4,5$ eV ausreichen, um zu verhindern, dass das Fermi-Niveau im ALD-Al₂O₃ kleinere Werte annimmt. Eine zusätzliche Fixierung des Fermi-Niveaus durch einen Akzeptor ist nicht erforderlich. Zur Verdeutlichung ist die Ladung eines Donators in Abhängigkeit des Fermi-Niveaus im Linken Teil von Abbildung 10.10 gezeigt.

Die energetische Lage der Umladungspunkte intrinsischer Defekte in Al₂O₃ wurden von Weber *et al.* [113] berechnet (siehe auch Kapitel 2.2.3). Die DFT-Rechnungen zeigen, dass Sauerstoffleerstellen mit einem Umladungspunkt bei $\sim 4,0$ eV grundsätzlich für die hohe Lage des Fermi-Niveaus im ALD-Al₂O₃ verantwortlich sein können. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass aufgrund der hohen Bildungsenthalpie unter sauerstoffreichen Bedingungen, wie sie für die Abscheidung mittels ALD wahrscheinlich ist, die Sauerstoffleerstellenkonzentration gering sein wird.

Weiterhin könnte das Fermi-Niveau durch die spontane Bildung kompensierender Defekte fixiert werden, sobald das Fermi-Niveau in einen Bereich negativer Bildungsenthalpien für einen Defekt geschoben wird. Für eine Fixierung in dem experimentell beobachteten Bereich von $E_F - E_{VB} = 4,5$ eV würden nach Weber *et al.* [113] Al_i-Defekte in Frage kommen. Allerdings muss hierfür das chemische Potential des Sauerstoffs während der Abscheidung im Al-reichen Stabilitätsbereich des Al₂O₃ liegen. Derart niedrige Sauerstoffpartialdrücke sind jedoch wahrscheinlich nicht für die Abscheidung mittels ALD realisierbar.

Die Fixierung des Fermi-Niveaus durch intrinsische Defekte erscheint im diskutierten Fall unwahrscheinlich. Hingegen wird die bereits auf Seite 118 f. beschriebene Möglichkeit des Fermi-Level-Pinnings durch Wasserstoff als plausibel angesehen. Aufgrund des ambipolaren Charakters des Wasserstoffs kann das Fermi-Niveau am Übergangspunkt $\varepsilon(+/-)$

fixiert werden, wenn dessen Konzentration hoch genug ist. Im rechten Teil von Abbildung 10.10 sind die sich ergebenden Ladungszustände und Bildungsenthalpien denen eines Defektpaares nochmals gegenübergestellt.

Nach Rechnungen von Van de Walle und Neugebauer [274] ist die Lage des Umladungspunkts von Wasserstoff in tetraedrisch gebundenen Halbleitern des Typs AB universal. Für SiO_2 finden die Autoren den Umladungspunkt in der Mitte der Bandlücke, während dieser für ZnO im Leitungsband liegt. Somit wird vermutet, dass im Al_2O_3 der Umladungspunkt auch etwa in der Bandlückenmitte zu finden ist. Diese Annahme wird durch experimentelle Arbeiten von Jennison *et al.* [322] an amorphen Oxidschichten auf Aluminium gestützt, die mit zunehmender Wasserstoffkonzentration ein verstärktes Tunneln in Bandlückenzustände nahe der Bandlückenmitte gemessen haben. DFT-Rechnungen von Xiong *et al.* [323] für Oxide mit großer Bandlücke bestätigen ebenfalls diese Vermutung. Nach ihren Rechnungen liegt der Umladungspunkt im $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 5,5 eV oberhalb des Valenzbandmaximums und damit ~ 1 eV höher als das Fermi-Niveau im ALD- Al_2O_3 . Aufgrund der Unsicherheit in den Rechnungen, die die experimentelle Bandlücke [105] mit 0,5 eV überschätzen, stellt dies eine gute Übereinstimmung dar. Der große Valenzbandversatz der untersuchten Grenzfläche lässt sich somit plausibel erklären, zumal der Einbau von Wasserstoff aufgrund der Verwendung eines wasserstoffhaltigen Präkursors (TMA) und Reagenz (H_2O) sehr wahrscheinlich ist.

Zusammenfassend wird festgehalten, dass das Fermi-Niveau im ALD- Al_2O_3 offenbar durch Wasserstoff fixiert ist. Die Beschränkung des Fermi-Niveaus im ITO auf $E_F - E_{VB} \leq 3,5$ eV führt schließlich dazu, dass die Valenzbänder des ITO und des Al_2O_3 trotz des überwiegenden O 2p-Charakters nicht gleichauf liegen. Im Fall der von Gassenbauer [307] mittels Kathodenzerstäubung präparierten Al_2O_3 -Schicht findet hingegen eine ungestörte Bandanpassung zum ITO entsprechend der *Common Anion Rule* statt.

Weiterhin wird festgestellt, dass unter Verwendung von TMA als Präkursor eine Atomlagendeposition im eigentlichen Sinn auf ITO-Oberflächen nicht möglich ist. Es konnte gezeigt werden, dass das ITO-Substrat als Sauerstoffreservoir für die Umsetzung von TMA zu Al_2O_3 dient. Die Selbstterminierung der Reaktion 4.2 ist somit aufgehoben und eine kontrollierte Abscheidung von Monolagen nicht möglich. Darüber hinaus geben Leitfähigkeitsrelaxationen Anlass zu der Vermutung, dass keine konforme Bedeckung des ITO-Substrats für Schichtdicken bis zu 0,5 nm Dicke stattfindet (siehe Kapitel 11.2). Damit wäre die zweite zentrale Eigenschaft der ALD auf ITO, eine gleichmäßige Bedeckung des Substrats, nicht erfüllt.

Im folgenden Kapitel soll der Einfluss der Oberfläche auf den Sauerstoffaustausch näher beleuchtet werden. Aufgrund der bemerkenswerten Änderungen der Oberflächenpotentiale bei geringsten Schichtdicken bieten sich dünne Deckschichten aus Al_2O_3 auf ITO als Modellsystem an. So zeigen die diskutierten Experimente von Gassenbauer [307], dass

durch die Abscheidung von weniger als 1 nm Al_2O_3 die Austrittsarbeit auf 6,4 eV gesteigert werden kann. Aufgrund der besseren Kontrollierbarkeit des Prozesses ist die reaktive Kathodenzerstäubung der Abscheidung mittels ALD jedoch vorzuziehen.

11. Sauerstoffaustausch bedeckter Oberflächen

11.1. Photoelektronenspektroskopie bei hohen Drücken

Ergänzend zu den in Kapitel 8 beschriebenen Leitfähigkeits-Relaxationen wurden auch die elektronischen und chemischen Oberflächeneigenschaften von ITO während des Sauerstoffaustauschs untersucht. Hierzu wurden PES-Messungen unter hohen Drücken am Synchrotron BESSY II in Berlin durchgeführt (siehe Kapitel 5.3). Vergleichbare Experimente wurden bereits von Gassenbauer *et al.* [24, 26, 27] an polykristallinen ITO-Schichten durchgeführt, mit dem Ziel die Kinetik des Sauerstoffaustauschs zu untersuchen.

Um den Einfluss der Oberfläche auf den Sauerstoffaustausch besser zu verstehen, wurden in dieser Arbeit die Oberflächen von polykristallinen ITO-Schichten gezielt mit unterschiedlich dicken Al_2O_3 -Schichten modifiziert. Die Präparation der Proben erfolgte in Darmstadt in der *Oxidkammer II* am DAISY-Mat durch Magnetron-Kathodenzerstäubung eines keramischen In_2O_3 -Targets mit 10 Gew.% SnO_2 bzw. eines metallischen Al-Targets. Details zu den Präparationsbedingungen sind in Tabelle A.2 in Anhang A zu finden (Proben Nr. 15–17). Zu Beginn der Messungen in Berlin wurden die Proben bei einem Sauerstoffdruck von 10 Pa auf 400 °C aufgeheizt. Hierdurch konnten während des Transports an Luft adsorbierte Kohlenwasserstoffe restlos entfernt werden, wie anhand von Messungen des C 1s-Rumpfniveaus sichergestellt wurde (nicht gezeigt). Im Anschluss wurden die Proben einem plötzlichen Wechsel der Gasatmosphäre ausgesetzt und die Entwicklung der Rumpfniveau-Spektren in kurzen Abständen aufgezeichnet.

Abbildung 11.1 zeigt beispielhaft In $3d_{5/2}$ -Emissionen einer unbeschichteten und einer mit 0,7 nm bedeckten ITO-Probe, die in verschiedenen Gasatmosphären aufgenommen wurden. Für die unbeschichtete Probe sind deutliche Unterschiede in den Spektren zu erkennen. Verglichen mit dem in Sauerstoff aufgenommenem Spektrum zeigt die Messung in Wasserstoff eine höhere Bindungsenergie und eine deutlich asymmetrischere Linienform. Beide Beobachtungen können mit einer Konzentrationsabnahme von kompensierenden Defektkomplexen aus Zinn und Sauerstoff an der Oberfläche erklärt werden (Gleichung 2.4). Diese führt zu einer Zunahme der Ladungsträgerkonzentration und spiegelt sich zum einen in einem höheren Fermi-Niveau (größere Bindungsenergie) und zum anderen in einer Zunahme von Verlustemissionen durch Anregung von Plasmonen des freien Elektronengases wider (asymmetrische Linienform) [24, 26, 27]. Für die mit Al_2O_3 beschichtete Probe werden hingegen kaum Änderungen in den Spektren beobachtet.

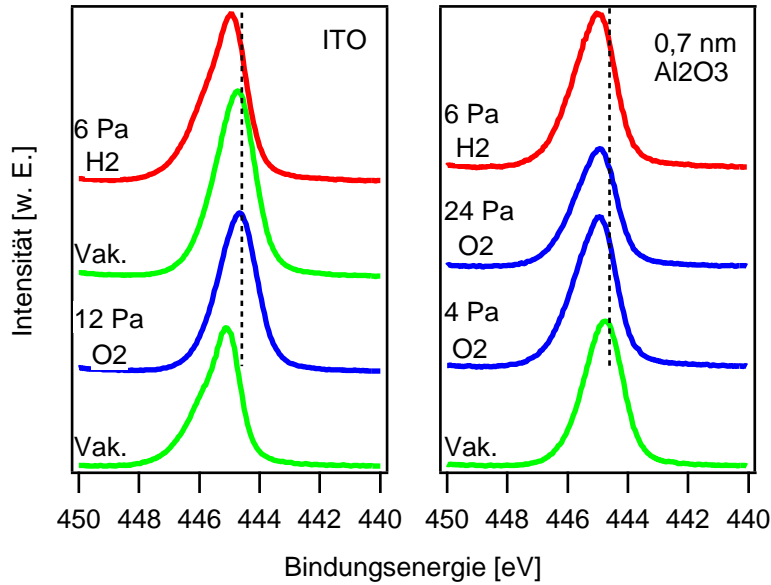


Abbildung 11.1.: In $3d_{5/2}$ -Rumpfniveaus einer unbeschichteten und einer mit 0,7 nm Al_2O_3 bedeckten ITO-Probe aufgenommen in verschiedenen Atmosphären. Die Spektren wurden mit einer Anregungsenergie von 740 eV aufgenommen. Die untersten Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die übrigen Spektren bei 400 °C.

Die Bestimmung der Bindungsenergien erfolgte durch Berechnung der zweiten Ableitung der Spektren und anschließende Bestimmung des Minimums mittels einer Anpassung von Gaußfunktionen. Abbildung 11.2 zeigt den gesamten zeitlichen Verlauf der In $3d_{5/2}$ -Bindungsenergien für die gemessenen Proben. Der jeweils erste Messpunkt entspricht dem Zustand der Probe bei Raumtemperatur nach Einschleusen in die Messkammer. Während des Aufheizens der unbeschichteten ITO-Probe auf 400 °C bei einem Sauerstoffdruck von 14 Pa ist eine deutliche Abnahme der Bindungsenergie um ~ 400 meV zu verzeichnen. Dies entspricht einem Absinken des Fermi-Niveaus. Analog zu den bisherigen Ausführungen kann diese Verschiebung auf den Einbau von interstitiellem Sauerstoff in die Schicht und die damit einhergehende Kompensation von Sn-Dotanden zurückgeführt werden. Zusätzlich muss jedoch davon ausgegangen werden, dass mit steigender Temperatur die Bandlücke und damit auch die Bindungsenergie abnimmt. Dies könnte auch erklären warum nach erneuter Reduktion der Probe in Wasserstoff nicht der Ausgangszustand erreicht wird.

Es gilt zu berücksichtigen, dass die beobachteten Bindungsenergieverschiebungen der Rumpfniveaus nicht direkt der Änderung des Fermi-Niveaus entsprechen. Aufgrund der Abschirmung des Photolochs für hohe Ladungsträgerkonzentrationen entspricht die Verschiebung einer wahrscheinlich größeren Änderung des Fermi-Niveaus [24, 26, 27].

Die Frage, ob die Bindungsenergieverschiebungen ausschließlich die Lage des Fermi-Niveaus an der Oberfläche widerspiegeln oder ob die Änderung der im Volumen entspricht, wurde bereits in Kapitel 8 auf Seiten 133 ff. diskutiert. Ein Vergleich mit den

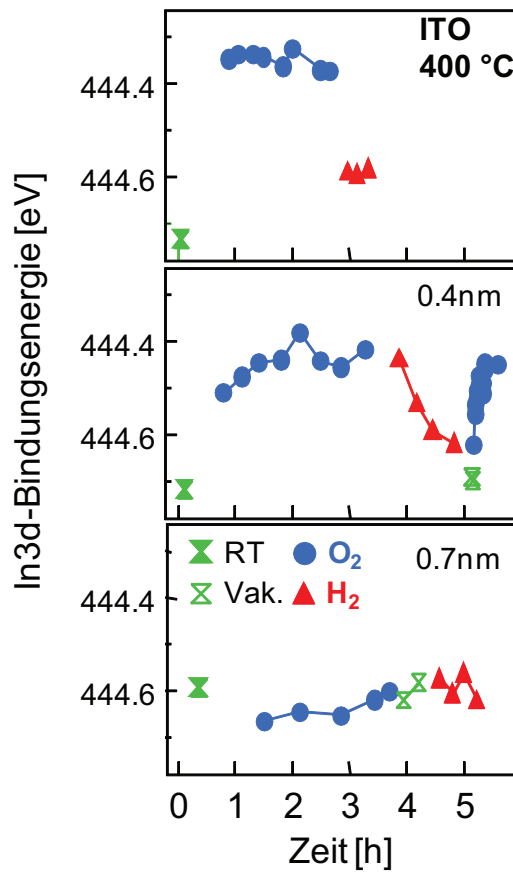
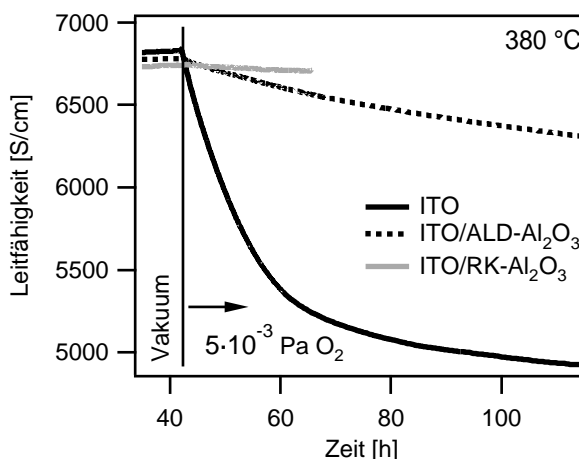


Abbildung 11.2: Zeitlicher Verlauf der In $3d_{5/2}$ -Bindungsenergie für drei unterschiedlich beschichtete ITO-Proben: unbeschichtet (oben), mit 0,4 nm (Mitte) und 0,7 nm Al_2O_3 (unten). Die Messungen erfolgten *in situ* bei 400 °C in Abhängigkeit wechselnder Sauerstoff- und Wasserstoffdrücke. Der erste Messpunkt wurde jeweils an der kalten Probe aufgenommen.

Leitfähigkeits-Relaxationsmessungen und numerischen Berechnungen der Ladungsträgerkonzentration als Funktion des Fermi-Niveaus verdeutlichen, dass es sich nicht um einen reinen Oberflächeneffekt handelt, der durch einen Ladungstransfer in Folge der Chemisorption von Sauerstoff hervorgerufen wird. Vielmehr wird eine weitgehende Übereinstimmung zwischen Bindungsenergieverschiebungen an der Oberfläche und den berechneten Änderungen des Fermi-Niveaus im Volumen festgestellt. Die Hochdruck-XPS-Messungen sind somit geeignet den Sauerstoffaustausch zwischen Volumen und Gasphase zu verfolgen.

Gegenüber der unbeschichteten ITO-Probe ist die Kinetik des Sauerstoffaustauschs der mit 0,4 nm Al_2O_3 beschichteten ITO-Schicht offenbar verlangsamt, wie anhand der Reduktion in Wasserstoff nach $\sim 3,5$ h ersichtlich ist. Die relativen Änderungen sind jedoch ähnlich und ein Sauerstoffaustausch noch immer möglich. Anders stellt sich die Situation für die mit 0,7 nm Al_2O_3 bedeckte Probe dar. Die aufgezeichneten Schwankungen entsprechen der Unsicherheit der Messung, so dass die Bindungsenergie der In $3d_{5/2}$ -Rumpfniveaus als konstant angesehen werden kann. Ein Sauerstoffaustausch ist offenbar nicht mehr möglich. Diese Beobachtung wurde anhand von Leitfähigkeitsrelaxationen bestätigt, welche im Folgenden beschrieben werden.

Abbildung 11.3: Verlauf der Leitfähigkeit bei 380 °C nach sprunghafter Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks für eine unbeschichtete und zwei mit 0,5 nm Al₂O₃ beschichtete ITO-Proben. Die Abscheidung der Al₂O₃-Schichten erfolgte mittels reaktiver Kathodenzerstäubung (RK) und Atomlagendeposition (ALD). Zu Beginn der Messungen wurden die Proben bei einem Basisdruck von 10⁻⁵ Pa im Vakuum äquilibriert.



11.2. Leitfähigkeitsrelaxationen von ITO/Al₂O₃-Schichten

Untersuchungen des Sauerstoffaustauschs von verschiedenen ITO/Al₂O₃-Schichten erfolgten auch mittels Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen. Die Experimente wurden bei niedrigen Drücken in der *Oxidkammer III* durchgeführt. Die 270 nm dicken ITO-Schichten wurden hierfür mit 0,5 nm Al₂O₃ beschichtet. Die Abscheidung der Deckschicht erfolgt zum einen durch reaktive Kathodenzerstäubung und zum anderen mit Atomlagendeposition. Details der Präparation finden sich in Tabelle A.2 (Proben Nr. 18–20).

Abbildung 11.3 zeigt den Verlauf der Leitfähigkeit der beiden ITO/Al₂O₃-Proben und einer unbedeckten ITO-Referenz. Die Schichten wurden zunächst bei 380 °C im Vakuum äquilibriert. Die drei ITO-Schichten zeigen danach sehr ähnliche Leitfähigkeiten, wie aufgrund der gleichen Abscheidebedingungen zu erwarten. Anschließend erfolgte eine sprunghafte Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks auf 5×10^{-3} Pa. Mit Anstieg des Sauerstoffpartialdrucks zeigt die unbeschichtete ITO-Referenz einen deutlichen Abfall der Leitfähigkeit. Dieser kann auf den Einbau von interstitiellem Sauerstoff in die Schicht zurückgeführt werden, wie bereits in Kapitel 8 ausführlich diskutiert. Die mit ALD-Al₂O₃ beschichtete Probe verlangsamt den Sauerstoffaustausch hingegen deutlich, während die mit reaktiver Kathodenzerstäubung abgeschiedene Deckschicht, in Übereinstimmung mit den Hochdruck-XPS-Messungen (siehe Kapitel 11.1), den Sauerstoffaustausch fast völlig blockiert.

Der Unterschied in der Barrierewirkung zwischen den beiden mit Al₂O₃ beschichteten Proben, trotz gleicher Schichtdicke, lässt vermuten, dass die ALD keine zusammenhängende Barrierschicht auf dem Substrat bildet. Dies würde auch die hohen Wachstumsraten während der ersten Zyklen erklären (siehe Kapitel 10.2). Ist die Bedeckung nicht gleichmäßig finden sich auch mit wachsender Barrierschicht zunächst immer wieder Diffusionswege, um TMA-Moleküle durch ausdiffundierenden interstitiellen Sauerstoff an der Oberfläche zu oxidieren. Dieser Argumentation folgend bedeckt die mittels Kathodenzerstäubung hergestellte Al₂O₃-Schicht das Substrat offensichtlich gleichmäßiger, was

für gewöhnlich nicht als Stärke gerichteter Abscheideverfahren gesehen wird. Die geringe Rauheit der ITO-Oberfläche könnte jedoch eine gleichmäßige Bedeckung durch Kathodenzerstäubung zulassen.

Eine alternative Erklärung könnte die Terminierung der Oberfläche mit Wasserstoff sein, die aufgrund der Verwendung von Wasser in der letzten Teilreaktion wahrscheinlich ist. Dieser Aspekt wird im folgenden Kapitel näher ausgeführt.

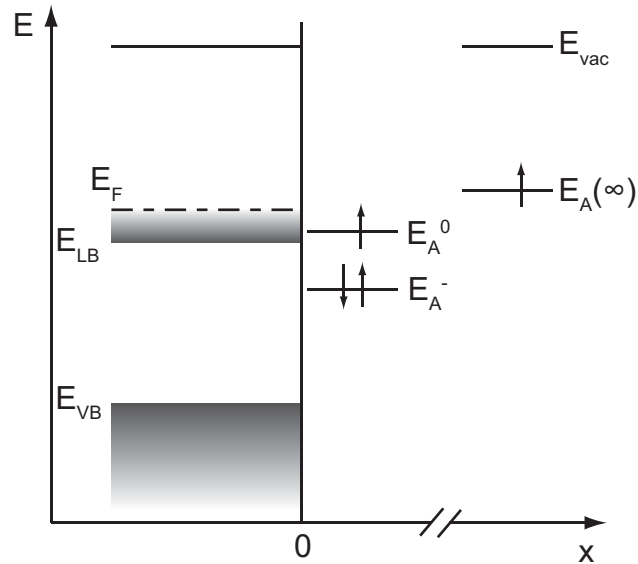
11.3. Zusammenfassung und Diskussion

Anhand von Hochdruck-XPS-Messungen und Relaxationen der elektrischen Leitfähigkeit konnte gezeigt werden, dass sehr dünne Deckschichten aus Al_2O_3 den Sauerstoffaustausch an ITO-Oberflächen weitgehend blockieren können. Ursächlich könnte die im Vergleich zu ITO um Größenordnungen langsamere Diffusion von Sauerstoff im Al_2O_3 sein (zwischen 2 und 32 Größenordnungen für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ je nach Diffusionsmechanismus und Autoren; siehe [324] und Referenzen darin). Allerdings bleibt unklar, ob die Volumeneigenschaften von $\alpha\text{-AlO}$ auf weniger als 1 nm dicke Schichten mit vermutlich anderer kristallographischer Struktur einfach übertragbar sind. Grundsätzlich ist es ebenso denkbar, dass die Austauschreaktionen an der Oberfläche durch deren Modifikation blockiert werden. Primär ausschlaggebend wäre in einem solchen Fall nicht die Dicke der Al_2O_3 -Schicht sondern z. B. die Änderung der chemischen und elektronischen Oberflächeneigenschaften. Diese Möglichkeit soll im Folgenden näher beleuchtet werden.

Der Einbau von Sauerstoff aus der Gasphase in das Volumen des Halbleiters umfasst mehrere Teilprozesse [264]. So müssen Sauerstoffmoleküle zunächst an der Oberfläche adsorbiert werden. Anschließend erfolgt deren Dissoziation und Ionisation sowie die Durchquerung einer eventuell vorhandenen Raumladungszone an der Oberfläche des Halbleiters, bevor der Transport durch die Volumendiffusion beschrieben werden kann. Aufgrund der sequentiellen Abfolge ist stets der langsamste Prozess geschwindigkeitsbestimmend.

Die (dissoziative) Adsorption mit Ladungstransfer (Ionisation) wird in der Gassensor-Literatur häufig im Rahmen des Ionosorptionsmodells diskutiert, welches auf Arbeiten von Hauße, Morrison und Wolkenstein [194, 325, 326] zur Chemisorption an Halbleiteroberflächen zurückgeht. Zentraler Inhalt ist die Beschreibung des Zusammenhangs zwischen elektronischen Oberflächeneigenschaften des Halbleiters und der Adsorption von Spezies aus der Gasphase. Wolkenstein unterscheidet je nach Überlapp der Wellenfunktionen zwischen unterschiedlich stark gebundenen chemisorbierten Zuständen [194]. Im einfachsten Fall werden nur zwei Zustände behandelt (vgl. Abbildung 11.4): „schwach“ gebundene Zustände sind dabei nicht besetzt, während „stark“ gebundene Zustände durch einen Ladungstransfer zwischen Halbleiter und Adsorbat gebildet werden [195]. Agiert

Abbildung 11.4: Schematische Darstellung des Ionosorptionsmodells nach Wolkenstein (Adapted from [195], with permission from Elsevier.). $E_A(\infty)$ kennzeichnet das Energieniveau des Adsorbats weit entfernt von der Halbleiteroberfläche (keine Wechselwirkung). Der „schwach“ gebundene Zustand (E_A^0) ist durch einen geringen Überlapp der Wellenfunktionen zwischen Halbleiter und Adsorbat gekennzeichnet (kein Ladungstransfer). Der „stark“ gebundene Zustand (E_A^-) wird durch einen Ladungstransfer zwischen Halbleiter und Adsorbat gebildet.



das Adsorbat als Akzeptor erfolgt der Ladungstransfer zwischen Leitungsband und gebildetem Akzeptorzustand, wobei die Besetzungswahrscheinlichkeit durch die Lage des Fermi-Niveaus beeinflusst wird.

Die Al_2O_3 -Schicht auf der ITO-Oberfläche könnte nun auf zweierlei Weise den Sauerstoffaustausch blockieren. Zum einen ist davon auszugehen, dass durch das Aufbringen einer dünnen isolierenden Schicht auf die ITO-Oberfläche die Konzentration freier Ladungsträger an der Oberfläche sinkt. Der für die Dissoziation und Ionisation erforderliche Ladungstransfer zwischen ITO-Substrat und Sauerstoffmolekül wird folglich erschwert. Sobald ein Tunneln von Elektronen durch die Al_2O_3 -Schicht nicht mehr möglich ist, wird der Austausch schließlich gänzlich blockiert. Eine ähnliche Hypothese wurde bereits von Gassenbauer *et al.* [24, 27] aufgestellt, die einen Zusammenhang zwischen der Konzentration freier Ladungsträger an der ITO-Oberfläche und der Geschwindigkeit der Austauschreaktion mittels HPXPS beobachtet haben.

Die in Kapitel 10.1 beschriebene Änderung der Oberflächenpotentiale durch die Abscheidung von Al_2O_3 gibt Anlass für eine zweite Hypothese im Sinne des Ionosorptionsmodells. Mit wachsender Al_2O_3 -Schichtdicke nimmt das Ionisationspotential von 7,6 eV auf über 9 eV zu. Der dadurch bedingte starke Anstieg der Austrittsarbeit könnte dazu führen, dass die Ionisation adsorbierter Sauerstoffmoleküle nicht mehr möglich ist, wie anhand von Abbildung 11.5 skizziert. Es wird dabei angenommen, dass die Bindungsenergie neutraler („schwach“ gebundener) Sauerstoffadsorbate an der Al_2O_3 -Oberfläche nicht wesentlich größer ist als an ITO-Oberflächen ($E_B = E_A(\infty) - E_A^0$). Sind die Elektronenaffinitäten der Sauerstoffmoleküle im adsorbierten Zustand also vergleichbar, so kann ein Ladungstransfer nur erfolgen, solange die Austrittsarbeit des Halbleiters nicht deutlich größer als die Elektronenaffinität des Adsorbats ist. Der große Anstieg der Austrittsarbeit durch die Beschichtung mit Al_2O_3 könnte also zu einer Blockade des Ladungstransfers führen

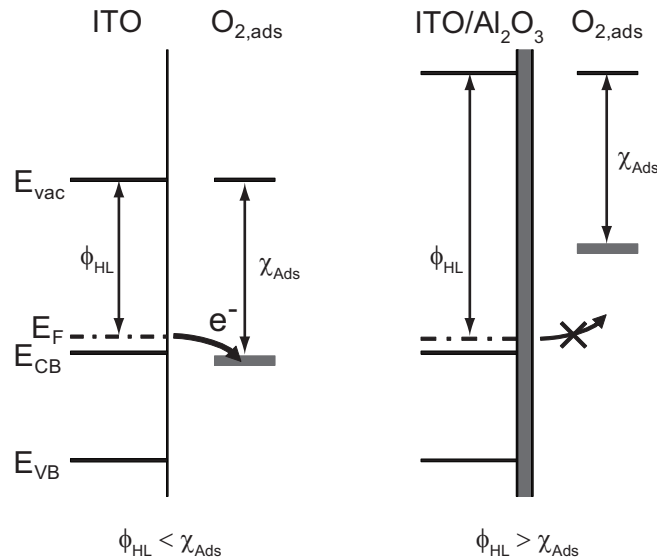


Abbildung 11.5.: Einfluss der Austrittsarbeit auf den Ladungstransfer zwischen einem ITO-Substrat und einem adsorbierten Sauerstoffmolekül. Im Gegensatz zum unbeschichteten ITO (links) kann im Fall des mit Al_2O_3 bedeckten Substrats keine Ionisation des Sauerstoffmoleküls stattfinden, da die Austrittsarbeit ϕ_{HL} des Halbleiters deutlich größer ist als die Elektronenaffinität χ_{Ads} des Adsorbats.

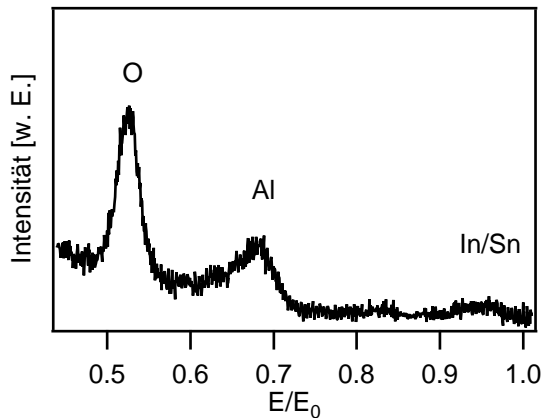


Abbildung 11.6: LEIS-Spektrum einer kathodenzerstäubten 1,2 nm dicken Al_2O_3 -Schicht auf einem ITO-Substrat. Die Messung erfolgte mit $^3He^+$ -Ionen mit einer Energie von 1 keV unter einem festen Streuwinkel von 135° .

und somit den Sauerstoffaustausch an der Oberfläche behindern.¹

Die Zunahme der Austrittsarbeit für dünne Al_2O_3 -Schichtdicken ist auf die Ausbildung eines großen Oberflächendipols zurückzuführen, wie in Kapitel 10.1 diskutiert. Diese Beobachtung spricht für eine sauerstoffreiche Terminierung der kathodenzerstäubten Al_2O_3 -Oberfläche und gegen eine reine Kationenterminierung. Niederenergetische Ionenstreuung (LEIS²) von $^3He^+$ -Ionen an einer gleichartig präparierten ITO/ Al_2O_3 -Oberfläche stützen diese Schlussfolgerung. Abbildung 11.6 zeigt das LEIS-Spektrum, welches ohne Bruch des Vakuums nach der Deposition am DAISY-Mat aufgenommen wurde. Neben einer Al-Linie ist eine intensive O-Linie zu erkennen, die gegen eine reine Terminierung

¹Ein ähnlicher Zusammenhang wird auch von Batzill *et al.* [22] im Rahmen der heterogenen Katalyse von Kohlenwasserstoffen mit TCOs (Mars-van Krevelen-Mechanismus) beschrieben.

²engl.: low energy ion scattering

mit Kationen spricht, da mit der Methode nur die oberste Atomlage untersucht wird. Weil nicht ausgeschlossen werden kann, dass während der Messung leichte Atome präferenziell abgetragen werden, ist es möglich, dass der O-Anteil sogar unterschätzt wird. Die präparierten Oberflächen sind somit nicht völlig sauerstofffrei.

Nach DFT-Rechnungen von Wang *et al.* [327] ist die gemischt terminierte Oberfläche (einfache Al-Lage) für alle chemischen Potentiale des Sauerstoffs im Stabilitätsbereich von α - Al_2O_3 die energetisch günstigste (1×1) (0001)-Oberfläche. Die Al-Ionen relaxieren dabei nach innen und liegen in einer Ebene mit den O-Ionen. Rein sauerstoffterminierte Oberflächen weisen demgegenüber sehr hohe Energien auf, die auf einen extrem großen Oberflächendipol zurückzuführen sind.

Wallin *et al.* [328] haben die Adsorption von O und O_2 für drei mögliche Terminierungen der (0001)-Oberfläche des α - Al_2O_3 untersucht. Auf rein kationenterminierten Oberflächen (AlAl-Doppellage) dissoziieren O_2 -Moleküle sofort und binden stark an die Oberfläche. Für gemischt terminierte (einfache Al-Lage) und rein anionenterminierte Oberflächen wird hingegen beobachtet, dass adsorbierte Sauerstoffatome auf der Oberfläche nicht stabil gegenüber Sauerstoff in molekularer Form sind. Unter erhöhten Temperaturen ist sogar die Entstehung einer Sauerstoffleerstelle auf der Oberfläche und die Bildung eines O_2 -Moleküls stets günstiger als die Adsorption eines O-Atoms. Somit wäre einzig für rein kationenterminierte Oberflächen die Adsorption nicht limitierend für den Sauerstoffaustausch zwischen Volumen und Gasphase.

Die angeführten theoretischen Arbeiten sprechen für eine Limitierung des Sauerstoffaustauschs durch die Ausbildung gemischt terminierter Al_2O_3 -Oberflächen und stehen somit im Einklang mit den experimentellen Befunden. Allerdings können nach Wang *et al.* [327] auch vollständig anionenterminierte Oberflächen gegenüber der einfachen Al-Terminierung durch Hydroxylierung stabilisiert werden. Nach Wallin *et al.* [328] hat die Hydroxylierung deutlichen Einfluss auf die Adsorption von Metallen auf sauerstoffterminierten Al_2O_3 -Oberflächen [328], so dass vermutet wird, dass auch die Ergebnisse für die Adsorption von O und O_2 nicht einfach übertragen werden können. Leider haben jedoch Wallin *et al.* [328] die Adsorption von Sauerstoff auf hydroxylierten Oberflächen nicht untersucht.

Anhand der gewonnenen experimentellen Daten kann nicht beurteilt werden, ob eine Hydroxylierung der Oberfläche vorliegt, da die Oberflächenpotentiale der unterschiedlich terminierten Oberflächen nicht bekannt sind.³ Aufgrund der *in situ*-Analyse der Grenz- und Oberflächen im Vakuum scheint jedoch eine Hydroxylierung der Oberfläche der kathodenzerstäubten Al_2O_3 -Schicht unwahrscheinlich. Im Gegensatz dazu muss, wegen

³Es muss davon ausgegangen werden, dass die Absolutwerte der von Wang *et al.* [327] veröffentlichten Oberflächenpotentiale fehlerbehaftet sind, da die verwendeten Funktionale (GGA-U) die Bandlücke unterschätzen. Außerdem wurden Austrittsarbeiten berechnet und keine Ionisationspotentiale. Die Lage des Fermi-Niveaus bleibt jedoch unklar.

des Einsatzes von Wasser als Reagenz, für ALD- Al_2O_3 -Oxidschichten von einer Terminierung mit Wasserstoff ausgegangen werden. Die beobachteten Unterschiede im Relaxationsverhalten für die verschiedenen präparierten Al_2O_3 -Deckschichten könnten neben dem in Abschnitt 11.2 diskutierten Einfluss unterschiedlicher Schichtmorphologien somit auch auf einen unterschiedlichen Hydroxylierungsgrad der Oberfläche zurückgeführt werden. Begründet werden kann dies mit der Annahme, dass die resultierende positive Oberflächenladung zu einer Erniedrigung des Oberflächendipols, wie im Fall von In_2O_3 [23], führt. Entsprechend der Ausgangshypothese sollte die geringere Austrittsarbeit den Ladungstransfer zwischen Oberfläche und Adsorbat begünstigen.

In weiteren Arbeiten sollten daher folgende Fragen berücksichtigt werden: Sind Hydroxide während der Leitfähigkeitsmessungen im Vakuum stabil und hydroxylieren die Oberflächen beim Transfer an Luft? Messungen der Oberflächenpotentiale vor und nach Luftexposition in Kombination mit Heizexperimenten könnten ebenso Aufschluss geben, wie die Untersuchung des Relaxationsverhaltens der elektrischen Leitfähigkeit vor und nach Vakuumbruch. Ergänzend sollte der Einfluss der Hydroxylierung auf die Adsorption modelliert werden und die Ionisationspotentiale der unterschiedlichen Oberflächen berechnet werden.

Neben der offenen Frage nach der Hydroxylierung der Oberflächen gilt es ferner zu berücksichtigen, dass im Gegensatz zu den Modelloberflächen der DFT-Rechnungen die deponierten Al_2O_3 -Schichten wahrscheinlich nicht die thermodynamisch stabile α -Modifikation aufweisen (siehe Abschnitt 2.2). Mit Strukturuntersuchungen der Schichten muss künftig die Übertragbarkeit der theoretischen Ergebnisse aus der Literatur geklärt werden. Aufgrund der geringen Dicke der Schichten bieten sich vor allem TEM-Untersuchungen an. In Abhängigkeit der Ergebnisse sind ggf. weitere DFT-Rechnungen zur Sauerstoffadsorption auf Al_2O_3 -Oberflächen mit angepassten Struktur-Modellen wünschenswert.

Ein möglicher Einfluss der Austrittsarbeit auf die Ionosorption von Sauerstoff wurde auch für SnO_2 -Oberflächen bereits in Kapitel 7.2.2 beschrieben. Die experimentellen Befunde können für beide Materialsysteme mit dem vorgestellten Ladungstransfermodell erklärt werden. Die allgemeine Gültigkeit des Modells sollte jedoch durch weitere Leitfähigkeits- und XPS-Messungen untersucht werden. Die gezielte Kombination von Deckschicht- und Substratmaterialien mit unterschiedlichen Oberflächenpotentialen ist dabei essentiell, um ein besseres Verständnis für den Einfluss der elektronischen Oberflächeneigenschaften auf den Sauerstoffaustausch zu erlangen.

12. Zusammenfassung

Transparente leitfähige Oxide sind von großer technischer Bedeutung und finden z. B. Anwendung als Elektroden in Flachbildschirmen, organischen Leuchtdioden und Solarzellen sowie im Bereich der Gassensorik, Katalyse und Wärmedämmung. Die Prozesse zur Einstellung der gewünschten optischen und elektronischen Eigenschaften werden maßgeblich durch die Defektchemie dieser Materialien bestimmt. Der Austausch und die Diffusion von Sauerstoff sind hierbei von entscheidender Bedeutung. Ein Verständnis der an der Oberfläche und im Volumen ablaufenden Prozesse ist Voraussetzung für eine gezielte Optimierung der Materialeigenschaften und Herstellungsprozesse. In umgekehrter Weise ist dieses Wissen ebenso unerlässlich, um Degradationsmechanismen zu verstehen und langlebige Produkte zu entwerfen.

Trotz der hohen technischen Relevanz und weiten Verbreitung von dünnen In_2O_3 -Schichten haben sich nur wenige Gruppen der Untersuchung der Sauerstoffaustausch- und Diffusionsprozesse gewidmet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb oberflächensensitive Methoden, wie die Photoelektronenspektroskopie, und Messungen der elektronischen Volumeneigenschaften kombiniert, um zu einem besseren Verständnis der Einflussgrößen beizutragen. Hierzu wurden mehrere Messapparaturen konzipiert und im Fachgebiet Oberflächenforschung aufgebaut. Neben der technischen Relevanz wurde durch die Präparation dünner Schichten die Möglichkeit genutzt die Schichteigenschaften in einem weiten Bereich zu variieren. Die Abscheidung auf einkristallinen Substraten ermöglichte z. B. die Untersuchung orientierungsabhängiger Eigenschaften an epitaktischen Schichten, während durch die Abscheidung dünner Filme im Subnanometer-Bereich die Oberflächenpotentiale gezielt modifiziert werden konnten. Im Folgenden soll abschließend eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse gegeben werden, die bereits ausführlich in den einzelnen Kapiteln diskutiert wurden.

Orientierungsabhängigkeit der Ionisationspotentiale von In_2O_3 - und ITO-Schichten

Untersuchungen an polykristallinen In_2O_3 - und ITO-Schichten haben bisher die Frage nach der Orientierungsabhängigkeit der Ionisationspotentiale nicht beantworten können. Proben, die unter erhöhten Substrattemperaturen präpariert wurden, zeigen unabhängig von der Prozessgaszusammensetzung weitgehend konstante Ionisationspotentiale, wobei dotierte Schichten um etwa 0,6 eV höhere Werte aufweisen. Die Vermutung, dass es

sich hierbei um den Einfluss unterschiedlicher Oberflächenorientierungen handelt, konnte durch die Messung der Oberflächenpotentiale epitaktischer In_2O_3 -Schichten erstmals bestätigt werden.

Durch den Vergleich mit DFT-Rechnungen wurden den $\{111\}$ - und $\{100\}$ -Oberflächen Ionisationspotentiale von 7,0 eV bzw. 7,7 eV zugeordnet. Diese Werte stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den an polykristallinen In_2O_3 - und ITO-Schichten gemessenen Ionisationspotentialen. Es wurde folglich geschlossen, dass die In_2O_3 -Schichten vorwiegend $\{111\}$ -Oberflächen und die ITO-Proben $\{100\}$ -Oberflächen ausbilden. Dies steht im Einklang mit einer möglichen Erhöhung des Ionisationspotentials von ITO-Schichten durch stark oxidative Nachbehandlungen, da nur für $\{100\}$ -Oberflächen Änderungen der Oberflächenterminierung durch DFT-Rechnungen vorausgesagt werden. Die stöchiometrischen $\{111\}$ -Oberflächen sind hingegen sehr stabil, so dass für In_2O_3 -Schichten keine nachträgliche Erhöhung des Oberflächendipols möglich ist.

Die Ergebnisse haben weitreichende Bedeutung für die Funktion von ITO-Elektroden. Die bisherige weitverbreitete Annahme, dass durch die Wahl geeigneter Abscheidebedingungen und Nachbehandlungen die gewünschten Oberflächenpotentiale eingestellt werden können, scheint nicht mehr haltbar. Es muss davon ausgegangen werden, dass durch die Abhängigkeit des Ionisationspotentials von Oberflächenorientierung und -Terminierung die Austrittsarbeit in polykristallinen Schichten lateral von Korn zu Korn variiert. Dies kann große Auswirkung auf die Barrierenbildung zwischen organischen Halbleitern und ITO-Elektroden haben. Die Ergebnisse geben damit Anlass z. B. die Degradation organischer Leuchtdioden, durch inhomogene Ladungsträgerinjektion und lokal erhöhte Stromdichten zu untersuchen.

strukturelle Untersuchungen

Vor dem Hintergrund der Orientierungsabhängigkeit der Oberflächenpotentiale ist die Kontrolle des Filmwachstums von entscheidender Bedeutung, um hochgradig texturierte Schichten gewünschter Orientierung herstellen zu können. Hierzu wurden erste Texturmessungen an unterschiedlich präparierten ITO-Schichten durchgeführt. Je nach Sauerstoffgehalt im Prozessgas können $\langle 111 \rangle$ - und $\langle 100 \rangle$ -Texturen eingestellt werden. Im Gegensatz zu anderen TCOs, wie z. B. ZnO , sind jedoch die resultierenden Netzebenenverteilungen extrem breit. Der Vergleich mit Daten aus der Literatur zeigt, dass die kristallographische Orientierung der Schichten nicht durch Gleichgewichtsprozesse getrieben ist, sondern vermutlich durch den Beschuss der Proben mit geladenen und neutralen Teilchen im Plasma der Kathodenzerstäubung dominiert wird. Auch ein Einfluss der Depositionsrate auf die Textur der Schichten kann nicht ausgeschlossen werden. Das verfügbare Wissen um diese Zusammenhänge ist allerdings noch äußerst gering, was vermutlich an den komplexen Vorgängen im Plasma liegt. Für ein tieferes Verständnis

scheint es daher unerlässlich neben leicht einstellbaren Prozessparametern auch Anlagentechnische Aspekte, wie z. B. die Magnetfeldstärke zu variieren und die Energieverteilung von Ionen im Plasma zu messen.

Sauerstoffaustausch unbedeckter In_2O_3 - und ITO-Oberflächen

Mittels Leitfähigkeitsrelaxationen in Abhängigkeit der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks wurde der Sauerstoffaustausch von unbedeckten In_2O_3 - und ITO-Schichten in dieser Arbeit untersucht. Diverse Messstände wurden hierfür konzipiert und aufgebaut, so dass die extrem zeitintensiven Messungen in Darmstadt durchgeführt werden konnten. Mit Hilfe von Hochdruck-XPS-Messungen und unter Vernachlässigung von Korngrenzeffekten wurde ausgeschlossen, dass es sich bei den beobachteten Leitfähigkeitsänderungen um einen reinen Oberflächeneffekt durch Ausbildung einer Verarmungsrandschicht handelt. Zusammen mit einzelnen Messungen von Körper wurden so erstmals Diffusionskoeffizienten von In_2O_3 und ITO in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks im Temperaturbereich von 400-600°C bestimmt.

Die auftretenden transienten Prozesse sind jedoch überraschend komplex. Entgegen theoretischer Voraussagen [23, 239] erreichen polykristalline dünne Schichten bei 400 °C auch nach Wochen nicht das thermodynamische Defektgleichgewicht. Zudem überlagern sich verschiedene Prozesse, die auf unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen. Neben einer linearen Drift zeigen insbesondere polykristalline ITO-Proben hoher Dotierung nicht monotone Verläufe der elektrischen Leitfähigkeit, die mit der Segregation von Zinn erklärt werden können. Messungen der Ladungsträgerkonzentration weisen außerdem auf eine sich ändernde Beweglichkeit hin. Dieser Befund wurde kürzlich durch *in situ*-Messungen der Ladungsträgerkonzentration und Leitfähigkeit bestätigt und kann nicht mit einer Änderung der Sauerstoffkonzentration korreliert werden [187]. Mögliche Ursachen könnten die Änderungen von Korngrenzbarrieren durch Sn-Segregation oder morphologische Umordnungen sein. Strukturelle Untersuchungen mittels Röntgenbeugung sprechen jedoch eher gegen letztere Vermutung.

Weiterführende Arbeiten müssen vor allem drei Aspekte näher beleuchten: die Sn-Löslichkeit in dünnen Schichten sowie den Einfluss der Mikrostruktur und der Substrattemperatur auf die Messungen. Unerlässlich ist dabei die Bestimmung von Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit. Die nötigen Messkapazitäten wurden hierfür geschaffen. Außerdem muss die Analyse struktureller Eigenschaften weiter ausgebaut werden.

Die ITO/ Al_2O_3 -Grenzfläche

Um den Einfluss der Oberflächenpotentiale auf die Sauerstoff-Austauschreaktionen an Festkörperoberflächen exemplarisch zu untersuchen, wurden ITO-Oberflächen mit dün-

nen Deckschichten versehen. Gassenbauer *et al.* [307] haben bereits gezeigt, dass durch die Wahl von Al_2O_3 die Austrittsarbeit und das Ionisationspotential enorm gesteigert werden können. Dabei sind Schichtdicken von < 1 nm bereits ausreichend, um Änderungen ≥ 1 eV zu erzielen. Um eine möglichst konforme Bedeckung der ITO-Oberflächen zu garantieren und kontrolliert Monolagen abzuscheiden, wurde deshalb die Grenzflächenausbildung zwischen ITO und Al_2O_3 -Schichten, die mittels Atomlagendeposition hergestellt wurden, untersucht.

Bedeutend für eine Reihe technischer Anwendungen (z. B. für die Herstellung von Dünnschichttransistoren) ist der Befund, dass die Selbstterminierung des Prozesses in den ersten Zyklen aufgehoben ist. ITO dient den TMA-Molekülen als Sauerstoffreservoir, so dass das Wachstum pro Zyklus weit oberhalb von einer Monolage liegt. Die Sperrwirkung der ALD- Al_2O_3 -Schichten gegenüber Sauerstoffaustausch könnte ferner Anlass zu der Vermutung geben, dass keine konforme Bedeckung des Substrats erzielt wird. Die beiden wichtigsten Eigenschaften der Atomlagendeposition können folglich nur auf inerten Substraten, wie Silizium oder Al_2O_3 ausgespielt werden. Der leichte Ausbau von interstitiellem Sauerstoff des ITO macht diese Vorteile zunichte.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass je nach Depositionsmethode die Bandanpassung an der ITO- Al_2O_3 -Grenzfläche unterschiedlich ausfällt. Während die Kathodenzerstäubung der Deckschicht zu einer Anpassung gemäß der *Common Anion Rule* führt (minimaler Valenzbandoffset), wird für die Präparation mit der ALD ein Valenzbandoffset von 1 eV beobachtet. Basierend auf den Bandanpassungen mit unterschiedlichen Materialien wird geschlussfolgert, dass das Fermi-Niveau im ALD- Al_2O_3 bei $E_F - E_{VB} = 4,5$ eV fixiert ist. Es wird vermutet, dass Wasserstoff in den Schichten, aufgrund seines ambipolaren Charakters, hierfür verantwortlich ist.

Sauerstoffaustausch bedeckter ITO-Oberflächen

Der Sauerstoffaustausch von ITO-Schichten mit dünnen Lagen aus Al_2O_3 wurde mittels Hochdruck-XPS und Leitfähigkeitsrelaxationen untersucht. Bereits eine Deckschicht von weniger als 1 nm Dicke blockiert dabei den Sauerstoffaustausch effektiv. Aufgrund der geringen Dicke der Schichten wird angenommen, dass die Barrierewirkung nicht durch die geringe Volumendiffusion des Al_2O_3 hervorgerufen wird. Im Sinne des Ionosorptionsmodells wurde deshalb vorgeschlagen, dass ein Ladungstransfer zwischen adsorbierten Sauerstoffspezies und der Probenoberfläche nur für ausreichend kleine Austrittsarbeiten der Probe möglich ist. Wird die Austrittsarbeit der Probe größer als die Elektronenaffinität der adsorbierten Sauerstoffspezies bildet sich eine Barriere für den Ladungstransfer und der Sauerstoffaustausch ist oberflächenlimitiert. Die Steigerung der Austrittsarbeit durch die Modifikation der ITO-Oberfläche mit Al_2O_3 könnte somit für die Blockade des Sauerstoffaustauschs verantwortlich sein. Weitere Anhaltspunkt für die Gültigkeit dieses

Modells wurden durch Heizexperimente mit SnO_2 -Schichten gewonnen. Auch Leitfähigkeitsrelaxationen an SnO_2 -Filmen [35, 246] stützen diese These.

Ausblick

TCOs stellen ideale Modellsysteme zur Untersuchung der den Sauerstoffaustausch bestimmenden Größen dar. Aufgrund ihrer Leitfähigkeit können die elektronischen Oberflächeneigenschaften gut bestimmt werden. Außerdem sind *in situ*-Messungen des Sauerstoffaustauschs durch die Relaxation der Ladungsträgerkonzentration möglich. Darüber hinaus bietet die Dünnschichtabscheidung eine hohe Flexibilität bei der Probenpräparation. Neben polykristallinen und epitaktischen Schichten lassen sich auch beliebige Schichtstapel herstellen.

Die nötigen Messsysteme und Depositionskammern, sind im Fachgebiet Oberflächenforschung vorhanden. Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen wird der Sauerstoffaustausch an In_2O_3 - und ITO-Oberflächen aktuell weiter untersucht. Dabei werden u. a. die strukturelle Untersuchung der Schichten ausgebaut, um den Einfluss der Mikrostruktur (Phasenausscheidung, Kornwachstum, Spannungszustand etc.) auf die Relaxationsmessungen zu erfassen. Von entscheidender Bedeutung ist außerdem die Differenzierung zwischen Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit mit Hilfe der geschaffenen Messkapazitäten, um die überlagerten transienten Prozesse zu analysieren. Um Aussagen über den Einfluss von Korngrenzeffekten zu ermöglichen, wäre es wünschenswert auch Einkristalle zu untersuchen. Die Züchtung reiner Einkristalle wurde jüngst von Hagleitner *et al.* [36] berichtet. Ergänzend scheint es sinnvoll auch Konzentrationstiefenprofile nach Tracerdiffusionsexperimenten aufzunehmen.

Literaturverzeichnis

- [1] HARTNAGEL, H. L. ; DAWAR, A. L. ; JAIN, A. K. ; JAGADISH, C.: *Semiconducting transparent thin films*. Bristol : Institute of Physics Publishing, 1995
- [2] GINLEY, D. S. ; HOSONO, H. ; PAINE, D. C.: *Handbook of transparent conductors*. New York : Springer, 2010
- [3] GRANQVIST, C. G.: Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007), Nr. 17, S. 1529–1598
- [4] KLEIN, A. ; KÖRBER, C. ; WACHAU, A. ; SÄUBERLICH, F. ; GASSENBAUER, Y. ; HARVEY, S. P. ; PROFFIT, D. E. ; MASON, T. O.: Transparent conducting oxides for photovoltaics: Manipulation of Fermi level, work function and energy band alignment. In: *Materials* 3 (2010), Nr. 11, S. 4892–4914
- [5] KLEIN, A.: Transparent conducting oxides: Electronic structure-property relationship from photoelectron spectroscopy with in situ sample preparation. In: *Journal of the American Ceramic Society* 96 (2013), Nr. 2, S. 331–345
- [6] GINLEY, D. S. ; BRIGHT, C.: Transparent conducting oxides. In: *Mrs Bulletin* 25 (2000), Nr. 8, S. 15–18
- [7] YAMAZOE, N. ; SAKAI, G. ; SHIMANOE, K.: Oxide semiconductor gas sensors. In: *Catalysis Surveys from Asia* 7 (2003), Nr. 1, S. 63–75
- [8] GURLO, A. ; BÂRSAN, N. ; WEIMAR, U.: Gas sensors based on semiconducting metal oxides. In: FIERRO, J. L. G. (Hrsg.): *Metal oxides – chemistry and applications*. Boca Raton : CCR Press, 2006, S. 683–738
- [9] GRANQVIST, C. G.: Window coatings for the future. In: *Thin Solid Films* 193 (1990), Nr. 1-2, S. 730–741
- [10] GRANQVIST, C. G.: Solar energy materials. In: *Advanced Materials* 15 (2003), Nr. 21, S. 1789–1803
- [11] GÖPEL, W. ; HESSE, J. ; ZEMEL, J.N.: *Chemical and Biochemical Sensors*. Bd. 2: *Sensors: A comprehensive survey*. Weinheim : VCH, 1991
- [12] BÂRSAN, N. ; WEIMAR, U.: Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity. In: *Journal of Physics-Condensed Matter* 15 (2003), Nr. 20, S. R813–R839
- [13] GURLO, A.: Interplay between O₂ and SnO₂: Oxygen ionosorption and spectroscopic evidence for adsorbed oxygen. In: *ChemPhysChem* 7 (2006), Nr. 10, S. 2041–2052
- [14] BLAUSTEIN, G. ; CASTRO, M. S. ; ALDAO, C. M.: Influence of frozen distributions of oxygen vacancies on tin oxide conductance. In: *Sensors and Actuators B* 55 (1999), S. 33–37
- [15] RANTALA, T. S. ; LANTTO, V. ; RANTALA, T. T.: Effects of mobile donors on potential distribution in grain contacts of sintered ceramic semiconductors. In: *Journal of Applied Physics* 79 (1996), Nr. 12, S. 9206–9212
- [16] LEE, S. T. ; GAO, Z. Q. ; HUNG, L. S.: Metal diffusion from electrodes in organic light-emitting diodes. In: *Applied Physics Letters* 75 (1999), Nr. 10, S. 1404–1406

- [17] ŠKRABA, P. ; BRATINA, G. ; IGARASHI, S. ; NOHIRA, H. ; HIROSE, K.: In diffusion and electronic energy structure in polymer layers on In tin oxide. In: *Thin Solid Films* 519 (2011), Nr. 13, S. 4216–4219
- [18] DE JONG, M. P. ; VAN IJZENDOORN, L. J. ; DE VOIGT, M. J. A.: Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes. In: *Applied Physics Letters* 77 (2000), Nr. 14, S. 2255–2257
- [19] HEIL, H. ; ANDRESS, G. ; SCHMECHEL, R. ; VON SEGGERN, H. ; STEIGER, J. ; BONRAD, K. ; SPRENGARD, R.: Sunlight stability of organic light-emitting diodes. In: *Journal of Applied Physics* 97 (2005), Nr. 12, S. 124501
- [20] GAUTIER, E. ; LORIN, A. ; NUNZI, J.-M. ; SCHALCHLI, A. ; BENATTAR, J.-J. ; VITAL, D.: Electrode interface effects on indium-tin-oxide polymer/metal light emitting diodes. In: *Applied Physics Letters* 69 (1996), Nr. 8, S. 1071
- [21] SCOTT, J. C. ; KAUFMAN, J. H. ; BROCK, P. J. ; DIPINETRO, R. ; SALEM, J. ; GOITIA, J. A.: Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes. In: *Journal of Applied Physics* 79 (1996), Nr. 5, S. 2745–2751
- [22] BATZILL, M. ; DIEBOLD, U.: The surface and materials science of tin oxide. In: *Progress in Surface Science* 79 (2005), S. 47–154
- [23] ÁGOSTON, P.: *Point defect and surface properties of In_2O_3 and SnO_2 : A comparative study by first-principles methods*, Technische Universität Darmstadt, Dissertation, 2011
- [24] GASSENBAUER, Y.: *Untersuchung der elektronischen und chemischen Oberflächeneigenschaften von Zinn-dotiertem Indiumoxid im Hinblick auf die Funktion in organischen Leuchtdioden*, Technische Universität Darmstadt, Dissertation, 2007
- [25] GASSENBAUER, Y. ; KLEIN, A.: Electronic and chemical properties of tin-doped indium oxide (ITO) surfaces and ITO/ZnPc interfaces studied in-situ by photoelectron spectroscopy. In: *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), Nr. 10, S. 4793–4801
- [26] GASSENBAUER, Y. ; SCHAFRANEK, R. ; KLEIN, A. ; ZAFEIRATOS, S. ; HAVECKER, M. ; KNOP-GERICKE, A. ; SCHLÖGL, R.: Surface states, surface potentials, and segregation at surfaces of tin-doped In_2O_3 . In: *Physical Review B* 73 (2006), Nr. 24, S. 245312
- [27] GASSENBAUER, Y. ; SCHAFRANEK, R. ; KLEIN, A. ; ZAFEIRATOS, S. ; HAVECKER, M. ; KNOP-GERICKE, A. ; SCHLÖGL, R.: Surface potential changes of semiconducting oxides monitored by high-pressure photoelectron spectroscopy: Importance of electron concentration at the surface. In: *Solid State Ionics* 177 (2006), Nr. 35-36, S. 3123–3127
- [28] HARVEY, S. P. ; MASON, T. O. ; GASSENBAUER, Y. ; SCHAFRANEK, R. ; KLEIN, A.: Surface versus bulk electronic/defect structures of transparent conducting oxides: I. Indium oxide and ITO. In: *Journal of Physics D-Applied Physics* 39 (2006), Nr. 18, S. 3959–3968
- [29] HARVEY, S. P. ; MASON, T. O. ; KÖRBER, C. ; GASSENBAUER, Y. ; KLEIN, A.: Evidence for surface dipole modifications in In_2O_3 -based transparent conductors. In: *Applied Physics Letters* 92 (2008), Nr. 25, S. 252106
- [30] HOHMANN, M. V. ; ÁGOSTON, P. ; WACHAU, A. ; BAYER, T. J. M. ; BRÖTZ, J. ; ALBE, K. ; KLEIN, A.: Orientation dependent ionization potential of In_2O_3 : a natural source for inhomogeneous barrier formation at electrode interfaces in

- organic electronics. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 23 (2011), Nr. 33, S. 334203
- [31] KLEIN, A. ; KÖRBER, C. ; WACHAU, A. ; SÄUBERLICH, F. ; GASSENBAUER, Y. ; SCHAFRANEK, R. ; HARVEY, S. P. ; MASON, T. O.: Surface potentials of magnetron sputtered transparent conducting oxides. In: *Thin Solid Films* 518 (2009), Nr. 4, S. 1197–1203
- [32] IKUMA, Y. ; MURAKAMI, T.: Oxygen tracer diffusion in polycrystalline In_2O_3 . In: *Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996), Nr. 8, S. 2698–2702
- [33] IKUMA, Y. ; KAMIYA, M. ; OKUMURA, N. ; SAKAGUCHI, I. ; HANEDA, H. ; SAWADA, Y.: Oxygen diffusion in single-crystal In_2O_3 and tin-doped In_2O_3 . In: *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998), S. 2910–2913
- [34] WIRTZ, G. P. ; TAKIAR, H. P.: Oxygen diffusion in vapor-deposited indium oxide-films. In: *Journal of the American Ceramic Society* 64 (1981), Nr. 12, S. 748–752
- [35] KÖRBER, C.: *Herstellung und Charakterisierung polykristalliner kathodenzerstäubter Zinnoxid-Dünnschichten*, Technische Universität Darmstadt, Dissertation, 2010
- [36] HAGLEITNER, D. R. ; MENHART, M. ; JACOBSON, P. ; BLOMBERG, S. ; SCHULTE, K. ; LUNDGREN, E. ; KUBICEK, M. ; FLEIG, J. ; KUBEL, F. ; PULS, C. ; LIMBECK, A. ; HUTTER, H. ; BOATNER, L. A. ; SCHMID, M. ; DIEBOLD, U.: Bulk and surface characterization of $\text{In}_2\text{O}_3(001)$ single crystals. In: *Physical Review B* 85 (2012), Nr. 11, S. 115441
- [37] GONZALEZ, G. B. ; MASON, T. O. ; QUINTANA, J. P. ; WARSCHKOW, O. ; ELLIS, D. E. ; HWANG, J. H. ; HODGES, J. P. ; JORGENSEN, J. D.: Defect structure studies of bulk and nano-indium-tin oxide. In: *Journal of Applied Physics* 96 (2004), Nr. 7, S. 3912–3920
- [38] WEIHER, R. L. ; LEY, R. P.: Optical properties of indium oxide. In: *Journal of Applied Physics* 37 (1966), Nr. 1, S. 299
- [39] ODAKA, H. ; IWATA, S. ; TAGA, N. ; OHNISHI, S. ; KANETA, Y. ; SHIGESATO, Y.: Study on Electronic Structure and Optoelectronic Properties of Indium Oxide by First-Principles Calculations. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 36 (1997), S. 5551–5554
- [40] MRYASOV, O. N. ; FREEMAN, A. J.: Electronic band structure of indium tin oxide and criteria for transparent conducting behavior. In: *Physical Review B* 64 (2001), Nr. 23, S. 233111
- [41] ERHART, P. ; KLEIN, A. ; EGDELL, R. G. ; ALBE, K.: Band structure of indium oxide: Indirect versus direct band gap. In: *Physical Review B* 75 (2007), Nr. 15, S. 153205
- [42] WALSH, A. ; DA SILVA, J. L. F. ; WEI, S. H. ; KÖRBER, C. ; KLEIN, A. ; PIPER, L. F. J. ; DEMASI, A. ; SMITH, K. E. ; PANACCIONE, G. ; TORELLI, P. ; PAYNE, D. J. ; BOURLANGE, A. ; EGDELL, R. G.: Nature of the band gap of In_2O_3 revealed by first-principles calculations and x-ray spectroscopy. In: *Physical Review Letters* 100 (2008), Nr. 16, S. 167402
- [43] FUCHS, F. ; BECHSTEDT, F.: Indium-oxide polymorphs from first principles: Quasiparticle electronic states. In: *Physical Review B* 77 (2008), Nr. 15, S. 155107
- [44] JANOWITZ, C. ; SCHERER, V. ; MOHAMED, M. ; KRAPP, A. ; DWELK, H. ; MANZKE, R. ; GALAZKA, Z. ; UECKER, R. ; IRMSCHER, K. ; FORNARI, R. ; MICHLING, M. ; SCHMEISSER, D. ; WEBER, J. R. ; VARLEY, J. B. ; VAN DE WALLE, C. G.: Experimental electronic structure of In_2O_3 and Ga_2O_3 . In: *New Journal of Physics* 13 (2011), S. 085014

- [45] KING, P. D. C. ; VEAL, T. D. ; FUCHS, F. ; WANG, C. Y. ; PAYNE, D. J. ; BOUR-LANGE, A. ; ZHANG, H. ; BELL, G. R. ; CIMALLA, V. ; AMBACHER, O. ; EGDELL, R. G. ; BECHSTEDT, F. ; MCCONVILLE, C. F.: Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral In_2O_3 . In: *Physical Review B* 79 (2009), Nr. 20, S. 205211
- [46] MATINO, F. ; PERSANO, L. ; ARIMA, V. ; PISIGNANO, D. ; BLYTH, R. I. R. ; CINGOLANI, R. ; RINALDI, Ross: Electronic structure of indium-tin-oxide films fabricated by reactive electron-beam deposition. In: *Physical Review B* 72 (2005), S. 085437
- [47] RUPPRECHT, G.: Untersuchung der elektrischen und lichtelektrischen Leitfähigkeit dünner Indiumoxydschichten. In: *Zeitschrift für Physik* 139 (1954), S. 504–517
- [48] DE WIT, J. H. W.: Electrical properties of In_2O_3 . In: *Journal of Solid State Chemistry* 8 (1973), Nr. 2, S. 142–149
- [49] DE WIT, J. H. W. ; VANUNEN, G. ; LAHEY, M.: Electron-concentration and mobility in In_2O_3 . In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 38 (1977), Nr. 8, S. 819–824
- [50] BAK, T. ; NOWOTNY, J. ; REKAS, M. ; SORRELL, C. C. ; BANDA, P. A. ; WLODARSKI, W.: Electrical conductivity of indium sesquioxide thin film. In: *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* 13 (2002), Nr. 10, S. 571–579
- [51] NAKAZAWA, H. ; ITO, Y. ; MATSUMOTO, E. ; ADACHI, K. ; AOKI, N. ; OCHIAI, Y.: The electronic properties of amorphous and crystallized In_2O_3 films. In: *Journal of Applied Physics* 100 (2006), Nr. 9, S. 093706
- [52] DE WIT, J. H. W.: High-temperature behavior of In_2O_3 . In: *Journal of Solid State Chemistry* 13 (1975), Nr. 3, S. 192–200
- [53] DIECKMANN, R.: Point defects and transport of matter and charge in non-stoichiometric oxides (II). In: *Ceramic Transactions* 71 (1996), S. 33–50
- [54] SHIGESATO, Y. ; PAINE, D. C.: Study of the effect of Sn doping on the electronic transport-properties of thin-film indium oxide. In: *Applied Physics Letters* 62 (1993), Nr. 11, S. 1268–1270
- [55] PAN, C.A. ; MA, T.P.: High-quality transparent conductive indium oxide films prepared by thermal evaporation. In: *Applied Physics Letters* 37 (1980), S. 163
- [56] REMEIK, J. P. ; SPENCER, E. G.: Electrical conductivity and growth of single-crystal indium sesquioxide. In: *Journal of Applied Physics* 35 (1964), Nr. 10, S. 2803
- [57] WEIHER, R. L.: Electrical properties of single crystals of indium oxide. In: *Journal of Applied Physics* 33 (1962), Nr. 9, S. 2834
- [58] WEN, S. J. ; COUTURIER, G. ; CHAMINADE, J. P. ; MARQUESTAUT, E. ; CLAVERIE, J. ; HAGENMULLER, P.: Electrical properties of pure In_2O_3 and Sn-doped In_2O_3 single crystals and ceramics. In: *Journal of Solid State Chemistry* 101 (1992), S. 203–210
- [59] ELLMER, K. ; MIENTUS, R.: Carrier transport in polycrystalline ITO and ZnO:Al II: The influence of grain barriers and boundaries. In: *Thin Solid Films* 516 (2008), Nr. 17, S. 5829–5835
- [60] TANAKA, I. ; TATSUMI, K. ; NAKANO, M. ; ADACHI, H. ; OBA, F.: First-principles calculations of anion vacancies in oxides and nitrides. In: *Journal of the American Ceramic Society* 85 (2002), Nr. 1, S. 68–74

- [61] TOMITA, T. ; YAMASHITA, K. ; HAYAFUJI, Y. ; ADACHI, H.: The origin of n-type conductivity in undoped In_2O_3 . In: *Applied Physics Letters* 87 (2005), Nr. 5, S. 051911
- [62] LANY, S. ; ZUNGER, A.: Dopability, intrinsic conductivity, and nonstoichiometry of transparent conducting oxides. In: *Physical Review Letters* 98 (2007), Nr. 4, S. 045501
- [63] ÁGOSTON, P. ; ERHART, P. ; KLEIN, A. ; ALBE, K.: Geometry, electronic structure and thermodynamic stability of intrinsic point defects in indium oxide. In: *Journal of Physics-Condensed Matter* 21 (2009), Nr. 45, S. 455801
- [64] ÁGOSTON, P. ; ALBE, K. ; NIEMINEN, R. M. ; PUSKA, M. J.: Intrinsic n-Type behavior in transparent conducting oxides: A comparative hybrid-functional study of In_2O_3 , SnO_2 , and ZnO . In: *Physical Review Letters* 103 (2009), Nr. 24, S. 245501
- [65] ÁGOSTON, P. ; ALBE, K.: Formation entropies of intrinsic point defects in cubic In_2O_3 from first-principles density functional theory calculations. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009), Nr. 17, S. 3226–3232
- [66] LANY, S. ; ZUNGER, A.: Anion vacancies as a source of persistent photoconductivity in II-VI and chalcopyrite semiconductors. In: *Physical Review B* 72 (2005), Nr. 3, S. 035215
- [67] LANY, S. ; ZUNGER, A.: Comment on “Intrinsic n-type behavior in transparent conducting oxides: A comparative hybrid-functional study of In_2O_3 , SnO_2 , and ZnO ”. In: *Physical Review Letters* 106 (2011), Nr. 6, S. 069601
- [68] ÁGOSTON, P. ; ALBE, K. ; NIEMINEN, R. M. ; PUSKA, M. J.: Comment on “Intrinsic n-Type behavior in transparent conducting oxides: A comparative hybrid-functional study of In_2O_3 , SnO_2 , and ZnO ” Reply. In: *Physical Review Letters* 106 (2011), Nr. 6, S. 069602
- [69] WEIHER, R.L. ; DICK, Jr. B.G.: Magnetoresistance of single crystals of indium oxide. In: *Journal of Applied Physics* 35 (1964), Nr. 12, S. 3511–3515
- [70] BURSTEIN, E.: Anomalous optical absorption limit in InSb . In: *Physical Review* 93 (1954), Nr. 3, S. 632–633
- [71] KING, P. D. C. ; LICHTI, R. L. ; CELEBI, Y. G. ; GIL, J. M. ; VILAO, R. C. ; ALBERTO, H. V. ; DUARTE, J. P. ; PAYNE, D. J. ; EGDELL, R. G. ; MCKENZIE, I. ; MCCONVILLE, C. F. ; COX, S. F. J. ; VEAL, T. D.: Shallow donor state of hydrogen in In_2O_3 and SnO_2 : Implications for conductivity in transparent conducting oxides. In: *Physical Review B* 80 (2009), Nr. 8, S. 081201
- [72] KOIDA, T. ; FUJIWARA, H. ; KONDO, M.: Hydrogen-doped In_2O_3 as high-mobility transparent conductive oxide. In: *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters* 46 (2007), Nr. 25-28, S. L685–L687
- [73] KOIDA, T. ; FUJIWARA, H. ; KONDO, M.: Structural and electrical properties of hydrogen-doped In_2O_3 films fabricated by solid-phase crystallization. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008), Nr. 19-25, S. 2805–2808
- [74] KOIDA, T. ; KONDO, M. ; TSUTSUMI, K. ; SAKAGUCHI, A. ; SUZUKI, M. ; FUJIWARA, H.: Hydrogen-doped In_2O_3 transparent conducting oxide films prepared by solid-phase crystallization method. In: *Journal of Applied Physics* 107 (2010), Nr. 3, S. L685–L687
- [75] LIMPIJUMNONG, S. ; REUNCHAN, P. ; JANOTTI, A. ; VAN DE WALLE, C. G.: Hydrogen doping in indium oxide: An ab initio study. In: *Physical Review B* 80 (2009), Nr. 19, S. 193202

- [76] VARLEY, J. B. ; PEELAERS, H. ; JANOTTI, A. ; VAN DE WALLE, C. G.: Hydrogenated cation vacancies in semiconducting oxides. In: *Journal of Physics-Condensed Matter* 23 (2011), Nr. 33, S. 334212
- [77] KING, P. D. C. ; VEAL, T. D. ; PAYNE, D. J. ; BOURLANGE, A. ; EGDELL, R. G. ; MCCONVILLE, C. F.: Surface electron accumulation and the charge neutrality level in In_2O_3 . In: *Physical Review Letters* 101 (2008), S. 116808
- [78] LANY, S. ; ZAKUTAYEV, A. ; MASON, T. O. ; WAGER, J. F. ; POEPPELMEIER, K. R. ; PERKINS, J. D. ; BERRY, J. J. ; GINLEY, D. S. ; ZUNGER, A.: Surface origin of high conductivities in undoped In_2O_3 thin films. In: *Physical Review Letters* 108 (2012), Nr. 1, S. 016802
- [79] VASU, V. ; SUBRAHMANYAM, A.: Reaction-kinetics of the formation of indium tin oxide-films grown by spray pyrolysis. In: *Thin Solid Films* 193 (1990), Nr. 1-2, S. 696–703
- [80] YAMADA, N. ; YASUI, I. ; SHIGESATO, Y. ; LI, H. ; UJIHIRA, Y. ; NOMURA, K.: Doping mechanisms of Sn in In_2O_3 powder studied using ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy and x-ray diffraction. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 38 (1999), Nr. 5A, S. 2856–2862
- [81] FRANK, G. ; KÖSTLIN, H. ; RABENAU, A.: X-ray and optical Measurements in the In_2O_3 - SnO_2 system. In: *Physica Status Solidi a-Applied Research* 52 (1979), Nr. 1, S. 231–238
- [82] OHYA, Y. ; ITO, T. ; KANEKO, M. ; BAN, T. ; TAKAHASHI, Y.: Solid solubility of SnO_2 in In_2O_3 . In: *Journal of the Ceramic Society of Japan* 108 (2000), Nr. 9, S. 803–806
- [83] HEWARD, W. J. ; SWENSON, D. J.: Phase equilibria in the pseudo-binary In_2O_3 - SnO_2 system. In: *Journal of Materials Science* 42 (2007), Nr. 17, S. 7135–7140
- [84] FRANK, G. ; KÖSTLIN, H.: Electrical-properties and defect model of tin-doped indium oxide layers. In: *Applied Physics a-Materials Science & Processing* 27 (1982), Nr. 4, S. 197–206
- [85] HWANG, J. H. ; EDWARDS, D. D. ; KAMMLER, D. R. ; MASON, T. O.: Point defects and electrical properties of Sn-doped In-based transparent conducting oxides. In: *Solid State Ionics* 129 (2000), Nr. 1-4, S. 135–144
- [86] MASON, T. O. ; GONZALEZ, G. B. ; HWANG, J. H. ; KAMMLER, D. R.: Point defects and related properties of highly co-doped bixbyite In_2O_3 . In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 5 (2003), Nr. 11, S. 2183–2189
- [87] NADAUD, N. ; LEQUEUX, N. ; NANOT, M. ; JOVE, J. ; ROISNEL, T.: Structural studies of tin-doped indium oxide (ITO) and $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$. In: *Journal of Solid State Chemistry* 135 (1998), Nr. 1, S. 140–148
- [88] PARENT, Ph. ; DEXPERT, H. ; TOURILLON, G. ; GRIMAL, J.-M.: Structural study of tin-doped indium oxide thin films using x-ray absorption spectroscopy and x-ray diffraction. In: *Journal of the Electrochemical Society* 139 (1992), Nr. 1, S. 276–281
- [89] YAMADA, N. ; YASUI, I. ; SHIGESATO, Y. ; LI, H. L. ; UJIHIRA, Y. ; NOMURA, K.: Donor compensation and carrier-transport mechanisms in tin-doped In_2O_3 films studied by means of conversion electron ^{119}Sn Mossbauer spectroscopy and Hall effect measurements. In: *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 39 (2000), Nr. 7A, S. 4158–4163
- [90] GONZALEZ, G. B. ; COHEN, J. B. ; HWANG, J. H. ; MASON, T. O. ; HODGES, J. P. ; JORGENSEN, J. D.: Neutron diffraction study on the defect structure of indium-tin-oxide. In: *Journal of Applied Physics* 89 (2001), Nr. 5, S. 2550–2555

- [91] WARSCHKOW, O. ; ELLIS, D. E. ; GONZALEZ, G. B. ; MASON, T. O.: Defect structures of tin-doped indium oxide. In: *Journal of the American Ceramic Society* 86 (2003), Nr. 10, S. 1700–1706
- [92] WARSCHKOW, O. ; ELLIS, D. E. ; GONZALEZ, G. B. ; MASON, T. O.: Defect cluster aggregation and nonreducibility in tin-doped indium oxide. In: *Journal of the American Ceramic Society* 86 (2003), Nr. 10, S. 1707–1711
- [93] WARSCHKOW, O. ; MILJACIC, L. ; ELLIS, D. E. ; GONZALEZ, G. B. ; MASON, T. O.: Interstitial oxygen in tin-doped indium oxide transparent conductors. In: *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006), Nr. 2, S. 616–619
- [94] HOLLEMAN, A. F. ; WIBERG, E. N.: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, 2007
- [95] LEVIN, I. ; BRANDON, D.: Metastable alumina polymorphs: Crystal structures and transition sequences. In: *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998), Nr. 8, S. 1995–2012
- [96] BILDE-SØRENSEN, J. B. ; LAWLOR, B. F. ; GEIPEL, T. ; PIROUZ, P. ; HEUER, A. H. ; LAGERLOF, K. P. D.: On basal slip and basal twinning in sapphire (α -Al₂O₃)–I. Basal slip revisited. In: *Acta Materialia* 44 (1996), Nr. 5, S. 2145–2152
- [97] KURITA, T. ; UCHIDA, K. ; OSHIYAMA, A.: Atomic and electronic structures of α -Al₂O₃ surfaces. In: *Physical Review B* 82 (2010), Nr. 15, S. 155319
- [98] SCHNEIDER, J. M. ; SPROUL, W. D. ; VOEVODIN, A. A. ; MATTHEWS, A.: Crystal-line alumina deposited at low temperatures by ionized magnetron sputtering. In: *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* 15 (1997), Nr. 3, S. 1084–1088
- [99] KHANNA, A. ; BHAT, D. G. ; HARRIS, A. ; BEAKE, B. D.: Structure-property correlations in aluminum oxide thin films grown by reactive AC magnetron sputtering. In: *Surface & Coatings Technology* 201 (2006), Nr. 3-4, S. 1109–1116
- [100] EKLUND, P. ; SRIDHARAN, M. ; SINGH, G. ; BOTTIGER, J.: Thermal stability and phase transformations of γ -/amorphous-Al₂O₃ Thin Films. In: *Plasma Processes and Polymers* 6 (2009), S. S907–S911
- [101] BOBZIN, K. ; LUGSCHEIDER, E. ; MAES, M. ; PINERO, C.: Relation of hardness and oxygen flow of Al₂O₃ coatings deposited by reactive bipolar pulsed magnetron sputtering. In: *Thin Solid Films* 494 (2006), Nr. 1-2, S. 255–262
- [102] SRIDHARAN, M. ; SILLASSEN, M. ; BOTTIGER, J. ; CHEVALLIER, J. ; BIRKEDAL, H.: Pulsed dc magnetron sputtered Al₂O₃ films and their hardness. In: *Surface & Coatings Technology* 202 (2007), Nr. 4-7, S. 920–924
- [103] FREDRIKSSON, E. ; CARLSSON, J. O.: Factors influencing the κ -Al₂O₃ \rightarrow α -Al₂O₃ phase-transformation during CVD growth. In: *Surface & Coatings Technology* 56 (1993), Nr. 2, S. 165–177
- [104] LIU, D. ; CLARK, S. J. ; ROBERTSON, J.: Oxygen vacancy levels and electron transport in Al₂O₃. In: *Applied Physics Letters* 96 (2010), Nr. 3, S. 032905
- [105] FRENCH, R. H.: Electronic band-structure of Al₂O₃, with comparison to AlON and AlN. In: *Journal of the American Ceramic Society* 73 (1990), Nr. 3, S. 477–489
- [106] LEE, C. K. ; CHO, E. ; LEE, H. S. ; SEOL, K. S. ; HAN, S.: Comparative study of electronic structures and dielectric properties of alumina polymorphs by first-principles methods. In: *Physical Review B* 76 (2007), Nr. 24, S. 245110
- [107] MOMIDA, H. ; HAMADA, T. ; TAKAGI, Y. ; YAMAMOTO, T. ; UDA, T. ; OHNO,

- T.: Theoretical study on dielectric response of amorphous alumina. In: *Physical Review B* 73 (2006), Nr. 5, S. 054108
- [108] AFANAS'EV, V. V. ; HOUSSA, M. ; STESMANS, A. ; HEYNS, M. M.: Band alignments in metal-oxide-silicon structures with atomic-layer deposited Al_2O_3 and ZrO_2 . In: *Journal of Applied Physics* 91 (2002), Nr. 5, S. 3079–3084
- [109] MIYAZAKI, S.: Photoemission study of energy-band alignments and gap-state density distributions for high-k dielectrics. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 19 (2001), Nr. 6, S. 2212–2216
- [110] CATLOW, C. R. A. ; JAMES, R. ; MACKRODT, W. C. ; STEWART, R. F.: Defect energetics in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and rutile TiO_2 . In: *Physical Review B* 25 (1982), Nr. 2, S. 1006–1026
- [111] MATSUNAGA, K. ; TANAKA, T. ; YAMAMOTO, T. ; IKUHARA, Y.: First-principles calculations of intrinsic defects in Al_2O_3 . In: *Physical Review B* 68 (2003), Nr. 8, S. 085110
- [112] SOKOL, A. A. ; WALSH, A. ; CATLOW, C. R. A.: Oxygen interstitial structures in close-packed metal oxides. In: *Chemical Physics Letters* 492 (2010), Nr. 1-3, S. 44–48
- [113] WEBER, J. R. ; JANOTTI, A. ; VAN DE WALLE, C. G.: Native defects in Al_2O_3 and their impact on III-V/ Al_2O_3 metal-oxide-semiconductor-based devices. In: *Journal of Applied Physics* 109 (2011), Nr. 3, S. 033715
- [114] KAJIKAWA, Y. ; NODA, S. ; KOMIYAMA, H.: Comprehensive perspective on the mechanism of preferred orientation in reactive-sputter-deposited nitrides. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 21 (2003), Nr. 6, S. 1943–1954
- [115] PETROV, I. ; BARNA, P. B. ; HULTMAN, L. ; GREENE, J. E.: Microstructural evolution during film growth. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 21 (2003), Nr. 5, S. S117–S128
- [116] CARTER, G.: Preferred orientation in thin film growth - the survival of the fastest model. In: *Vacuum* 56 (2000), Nr. 2, S. 87–93
- [117] THOMPSON, C. V.: Structure evolution during processing of polycrystalline films. In: *Annual Review of Materials Science* 30 (2000), S. 159–190
- [118] CARTER, G.: Influence of thermal spikes on preferred grain orientation in ion-assisted deposition. In: *Physical Review B* 62 (2000), Nr. 12, S. 8376–8390
- [119] THOMPSON, C. V.: Grain-growth in thin-films. In: *Annual Review of Materials Science* 20 (1990), S. 245–268
- [120] MACHLIN, E. S.: *The relationships between thin film processing and structure*. Croton-on-Hudson, NY : GiRo Press, 1995 (Materials science in microelectronics)
- [121] KÖRBER, C. ; SUFFNER, J. ; KLEIN, A.: Surface energy controlled preferential orientation of thin films. In: *Journal of Physics D-Applied Physics* 43 (2010), Nr. 5, S. 055301
- [122] KNUYT, G. ; QUAHEYHAEGENS, C. ; D'HAEN, J. ; STALS, L. M.: A quantitative model for the evolution from random orientation to a unique texture in PVD thin-film growth. In: *Thin Solid Films* 258 (1995), Nr. 1-2, S. 159–169
- [123] KNUYT, G. ; QUAHEYHAEGENS, C. ; D'HAEN, J. ; STALS, L. M.: A model for thin film texture evolution driven by surface energy effects. In: *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* 195 (1996), Nr. 1, S. 179–193
- [124] SMITH, R. W.: A kinetic Monte Carlo simulation of fiber texture formation during thin-film deposition. In: *Journal of Applied Physics* 81 (1997), Nr. 3, S. 1196–1203

- [125] VAN DER DRIFT, A.: Evolutionary selection a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers. In: *Philips Research Reports* 22 (1967), Nr. 3, S. 267
- [126] WILD, C. ; HERRES, N. ; KOIDL, P.: Texture formation in polycrystalline diamond films. In: *Journal of Applied Physics* 68 (1990), Nr. 3, S. 973–978
- [127] THIJSEN, J. M. ; KNOPS, H. J. F. ; DAMMERS, A. J.: Dynamic scaling in polycrystalline growth. In: *Physical Review B* 45 (1992), Nr. 15, S. 8650–8656
- [128] PARITOSH ; SROLOVITZ, D. J. ; BATTAILE, C. C. ; LI, X. ; BUTLER, J. E.: Simulation of faceted film growth in two-dimensions: Microstructure, morphology and texture. In: *Acta Materialia* 47 (1999), Nr. 7, S. 2269–2281
- [129] THOMPSON, C. V. ; CAREL, R.: Stress and grain growth in thin films. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 44 (1996), Nr. 5, S. 657–673
- [130] GITTIS, A. ; DOBREV, D.: Development of textures during the growth of silver films condensed in vacuum on glass. In: *Thin Solid Films* 130 (1985), Nr. 3-4, S. 335–340
- [131] JE, J. H. ; NOH, D. Y. ; KIM, H. K. ; LIANG, K. S.: The crossover of preferred orientation in TiN film growth: A real time x-ray scattering study. In: *Journal of Materials Research* 12 (1997), Nr. 1, S. 9–12
- [132] VOOK, R. W. ; WITT, F.: Structure and annealing behavior of metal films deposited on substrates near 80°K: I. copper films on glass. In: *Journal of Vacuum Science & Technology* 2 (1965), Nr. 1, S. 49
- [133] ENSINGER, W.: Ion bombardment effects during deposition of nitride and metal films. In: *Surface & Coatings Technology* 99 (1998), Nr. 1-2, S. 1–13
- [134] PETROV, I. ; ADIBI, F. ; GREENE, J. E. ; HULTMAN, L. ; SUNDGREN, J. E.: Average energy deposited per atom – a universal parameter for describing ion-assisted film growth. In: *Applied Physics Letters* 63 (1993), Nr. 1, S. 36–38
- [135] DONG, L. ; SROLOVITZ, D. J.: Texture development mechanisms in ion beam assisted deposition. In: *Journal of Applied Physics* 84 (1998), Nr. 9, S. 5261–5269
- [136] COLLIGON, J. S.: Energetic condensation – processes, properties, and products. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 13 (1995), Nr. 3, S. 1649–1657
- [137] HUBLER, G. K. ; SPRAGUE, J. A.: Energetic particles in PVD technology: Particle-surface interaction processes and energy-particle relationships in thin film deposition. In: *Surface & Coatings Technology* 81 (1996), Nr. 1, S. 29–35
- [138] ELLMER, Klaus: Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties. In: *Journal of Physics D* 33 (2000), S. R17–R32
- [139] KAY, E.: Magnetic field effects on an abnormal truncated glow discharge and their relation to sputtered thin-film growth. In: *Journal of Applied Physics* 34 (1963), Nr. 4, S. 760
- [140] PLAGEMANN, A. ; ELLMER, K. ; WIESEMANN, K.: Laterally resolved ion-distribution functions at the substrate position during magnetron sputtering of indium-tin oxide films. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 25 (2007), Nr. 5, S. 1341–1350
- [141] OHRING, M.: *Materials science of thin films – deposition and structure*. San Diego : Academic Press, 2002

- [142] ROSSNAGEL, S. M.: Glow discharge plasmas and sources for etching and deposition. In: VOSSEN, J. L. (Hrsg.) ; KERN, W. (Hrsg.): *Thin film processes* Bd. 2. Academic Press, 1991
- [143] YEOM, G. Y. ; THORNTON, J. A. ; KUSHNER, M. J.: Cylindrical magnetron discharges. II. The formation of dc bias in rf-driven discharge sources. In: *Journal of Applied Physics* 65 (1989), Nr. 10, S. 3825–3832
- [144] WAITS, R. K.: Planar magnetron sputtering. In: *Journal of Vacuum Science & Technology* 15 (1978), Nr. 2, S. 179–187
- [145] LEE, W. W. Y. ; OBLAS, D.: Argon entrapment in metal-films by dc triode sputtering. In: *Journal of Applied Physics* 46 (1975), Nr. 4, S. 1728–1732
- [146] WENDT, R. ; ELLMER, K. ; WIESEMANN, K.: Thermal power at a substrate during ZnO:Al thin film deposition in a planar magnetron sputtering system. In: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), Nr. 5, S. 2115–2122
- [147] CEBULLA, R. ; WENDT, R. ; ELLMER, K.: Al-doped zinc oxide films deposited by simultaneous rf and dc excitation of a magnetron plasma: Relationships between plasma parameters and structural and electrical film properties. In: *Journal of Applied Physics* 83 (1998), Nr. 2, S. 1087–1095
- [148] MATTOX, D. M.: Particle bombardment effects on thin-film deposition – a review. In: *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* 7 (1989), Nr. 3, S. 1105–1114
- [149] SÄUBERLICH, F.: *Oberflächen und Grenzflächen polykristalliner kathodenzerstäubter Zinkoxid-Dünnschichten*, Technische Universität Darmstadt, Dissertation, 2006
- [150] BERG, S. ; NYBERG, T.: Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. In: *Thin Solid Films* 476 (2005), Nr. 2, S. 215–230
- [151] SPROUL, W. D. ; CHRISTIE, D. J. ; CARTER, D. C.: Control of reactive sputtering processes. In: *Thin Solid Films* 491 (2005), Nr. 1-2, S. 1–17
- [152] WACHAU, A.: *Herstellung und Charakterisierung von Al₂O₃-Dünnschichten*, Technische Universität Darmstadt, Diplomarbeit, 2007
- [153] PUURUNEN, R. L.: Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. In: *Journal of Applied Physics* 97 (2005), Nr. 12, S. 121301
- [154] WOODRUFF, D. P. ; DELCHAR, T. A.: *Modern techniques of surface science*. 2nd Edition. Cambridge : Cambridge University Press, 1994
- [155] CARDONA, M. ; LEY, L.: *Photoemission in Solids Vol. I & II*. Berlin : Springer Verlag, 1978, 1979
- [156] BRIGGS, D. ; SEAH, M. P.: *Practical surface analysis by Auger and X-Ray photoelectron spectroscopy*. New York : John Wiley & Sons, 1983
- [157] ERTL, G. ; KÜPPERS, J.: *Low energy electrons and surface chemistry*. Weinheim : Verlag Chemie, 1985
- [158] MOULDER, J. F. ; STICKLE, W. F. ; SOBOL, P. E. ; BOMBEN, K. D.: *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy*. Eden Prairie : Physical Electronics, Inc., 1995
- [159] EGELHOFF JR., W. F.: Core-level binding-energy shifts at surfaces and in solids. In: *Surface Science Reports* 6 (1987), S. 253–415
- [160] HÜFNER, S.: *Photoelectron spectroscopy*. Berlin : Springer-Verlag, 1995 (Springer series in solid-state sciences)

- [161] KLEIN, A. ; MAYER, Th. ; THISSEN, A. ; JAEGERMANN, W.: Photoelectron spectroscopy in materials science and physical chemistry: Analysis of composition, chemical bonding and electronic structure of surfaces and interfaces. In: *Bunsenmagazin* 10 (2008), Nr. 4, S. 124–139
- [162] ALBERT, E.: Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. In: *Annalen der Physik* 17 (1905), S. 132
- [163] RHODIN, T. N. ; GADZUK, J. W.: In: RHODIN, T. N. (Hrsg.) ; ERTL, G. (Hrsg.): *The nature of the surface chemical bond*. Amsterdam : North-Holland, 1979, S. 113–273
- [164] SEAH, M.P. ; DENCH, W.A.: Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for inelastic mean free paths in solids. In: *Surface and Interface Analysis* 1 (1979), S. 2–11
- [165] WAGNER, Charles D. ; NAUMKIN, A. V. ; KRAUT-VASS, A. ; ALLISON, J. W. ; POWELL, C. J. ; RUMBLE JR., J. R.: *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*
- [166] KRAUT, E.A. ; GRANT, R.W. ; WALDROP, J.R. ; KOWALCZYK, S.P.: Semiconductor core-level to valence-band maximum binding-energy differences: Precise determination by x-ray photoelectron spectroscopy. In: *Physical Review B* 28 (1983), Nr. 4, S. 1965–1977
- [167] SPIESS, L. ; TEICHERT, G. ; SCHWARZER, R. ; BEHNKEN, H. ; GENZEL, C.: *Moderne Röntgenbeugung*. Bd. 2. Auflage. Wiesbaden : Vieweg+Teubner, GWV Fachverlage GmbH, 2009
- [168] BIRKHOLZ, M. ; FEWSTER, P. F. ; GENZEL, C.: *Thin film analysis by X-ray scattering*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006
- [169] MERGEL, D. ; THIELE, K. ; QIAO, Z. H.: Texture analysis of thin $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ films prepared by direct-current and radio-frequency magnetron-sputtering. In: *Journal of Materials Research* 20 (2005), Nr. 9, S. 2503–2509
- [170] SCHRODER, D. K.: *Semiconductor material and device characterization*. dritte Auflage. John Wiley & Sons, 2006
- [171] PUTLEY, E. H.: *The Hall effect and related phenomena*. London : Butterworth & Co. (Publishers) LTD., 1960
- [172] LOOK, D. C.: *Electrical characterization of GaAs materials and devices*. Chichester : John Wiley & Sons, 1992
- [173] VAN DER PAUW, L. J.: A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. In: *Phillips Research Reports* 13 (1958), S. 1–9
- [174] VAN DER PAUW, L. J.: A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae and arbitrary shape. In: *Philips Technical Review* 20 (1958), Nr. 8, S. 220–224
- [175] CHWANG, R. ; SMITH, B. J. ; CROWELL, C. R.: Contact size effects on van der Pauw method for resistivity and Hall-coefficient measurement. In: *Solid-State Electronics* 17 (1974), Nr. 12, S. 1217–1227
- [176] PERLOFF, D. S.: 4-point sheet resistance correction factors for thin rectangular samples. In: *Solid-State Electronics* 20 (1977), Nr. 8, S. 681–687
- [177] SZE, S. M. ; NG, K. K.: *Physics of semiconductor devices*. dritte Auflage. New York : John Wiley & Sons, 2007
- [178] KLEIN, A.: Interface analysis of thin film solar cells using photoelectron spectroscopy. In: *Advances in Solid State Physics* 44 (2004), S. 13–26

- [179] ENSLING, D. ; THISSEN, A. ; GASSENBAUER, Y. ; KLEIN, A. ; JAEGERMANN, W.: In-situ preparation and analysis functional oxides. In: *Advanced Engineering Materials* 7 (2005), Nr. 10, S. 945–949
- [180] BAYER, T.: *Atomic Layer Deposition von Al_2O_3 -Schichten auf Indiumzinnoxid: Aufbau einer Depositionseinrichtung und Untersuchung von Grenzflächeneigenschaften*, Technische Universität Darmstadt, Diplomarbeit, 2009
- [181] OGLETREE, D. F. ; BLUHM, H. ; LEBEDEV, G. ; FADLEY, C. S. ; HUSSAIN, Z. ; SALMERON, M.: A differentially pumped electrostatic lens system for photoemission studies in the millibar range. In: *Review of Scientific Instruments* 73 (2002), Nr. 11, S. 3872–3877
- [182] BLUHM, H. ; HAVECKER, M. ; KNOP-GERICKE, A. ; KISKINOVA, M. ; SCHLÖGL, R. ; SALMERON, M.: In situ x-ray photoelectron spectroscopy studies of gas-solid interfaces at near-ambient conditions. In: *Mrs Bulletin* 32 (2007), Nr. 12, S. 1022–1030
- [183] VASS, E. M. ; HAVECKER, M. ; ZAFEIRATOS, S. ; TESCHNER, D. ; KNOP-GERICKE, A. ; SCHLÖGL, R.: The role of carbon species in heterogeneous catalytic processes: An *in situ* soft x-ray photoelectron spectroscopy study. In: *Journal of Physics-Condensed Matter* 20 (2008), Nr. 18, S. 184016
- [184] BACHMANN, F. ; HIELSCHER, R. ; SCHAE BEN, H.: Texture analysis with MTEX-free and open source software toolbox. In: *Solid State Phenomena* 160 (2010), S. 63–68
- [185] KÖRBER, C. ; ÁGOSTON, P. ; KLEIN, A.: Surface and bulk properties of sputter deposited undoped and Sb-doped SnO_2 thin films. In: *Sensors and Actuators B-Chemical* 139 (2009), Nr. 2, S. 665–672
- [186] WEIDNER, M.: *Elektrische, optische und strukturelle Charakterisierung gesputterter Zinnoxid-Schichten*, Technische Universität Darmstadt, Diplomarbeit, 2011
- [187] HOHMANN, M. V. ; WACHAU, A. ; KLEIN, A.: In situ Hall effect and conductivity measurements of ITO thin films. In: *Solid State Ionics* 262 (2014), Nr. 19, S. 636–639
- [188] F76-86, ASTM Standard: *Standard method for measuring Hall mobility and Hall coefficient in extrinsic semiconductor single crystals*. Philadelphia : Am. Soc. Test. Mat., 1991 (1991 Annual Book of ASTM Standards)
- [189] *User's manual 7500/9500 series Hall effect/cryogenic Hall effect electronic transport measurement system*. Lake Shore Cryotronics, Inc., 2004
- [190] *Model 7709 User's guide*. Bd. PA-771 Rev. B / 8-03. Keithley Instruments, Inc., 2003
- [191] *Model 7700, 7702, and 7703 multiplexer modules*. Keithley Instruments, Inc., 2006
- [192] *Low level measurements handbook*. 6th Edition. Keithley Instruments, Inc., 2004
- [193] HEMENGER, P. M.: Measurement of high-resistivity semiconductors using van der Pauw method. In: *Review of Scientific Instruments* 44 (1973), Nr. 6, S. 698–700
- [194] WOLKENSTEIN, T.: The electron theory of catalysis on semiconductors. In: *Advances in Catalysis* 12 (1960), S. 189–264
- [195] GEISTLINGER, H.: Electron Theory of Thin-Film Gas Sensors. In: *Sensors and Actuators B-Chemical* 17 (1993), Nr. 1, S. 47–60
- [196] KUGLER, Th. ; SALANECK, W. R. ; ROST, H. ; HOLMES, A. B.: Polymer band alignment at the interface with indium tin oxide: Consequences for light emitting diodes. In: *Chemical Physics Letters* 310 (1999), S. 391–396

- [197] ISHII, H. ; SUGIYAMA, K. ; ITO, E. ; SEKI, K.: Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic metal and organic organic interfaces. In: *Advanced Materials* 11 (1999), Nr. 8, S. 605–625
- [198] GRANQVIST, C. G. ; HULTAKER, A.: Transparent and conducting ITO films: new developments and applications. In: *Thin Solid Films* 411 (2002), Nr. 1, S. 1–5
- [199] KLEIN, A.: Electronic properties of In_2O_3 surfaces. In: *Applied Physics Letters* 77 (2000), Nr. 13, S. 2009–2011
- [200] GASSENBAUER, Y. ; KLEIN, A.: Electronic surface properties of rf-magnetron sputtered $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$. In: *Solid State Ionics* 173 (2004), Nr. 1-4, S. 141–145
- [201] WALSH, A. ; CATLOW, C. R. A.: Structure, stability and work functions of the low index surfaces of pure indium oxide and Sn-doped indium oxide (ITO) from density functional theory. In: *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010), Nr. 46, S. 10438–10444
- [202] CHKODA, L. ; HESKE, C. ; SOKOLOWSKI, M. ; UMBACH, E. ; STEUBER, F. ; STAUDIGEL, J. ; STOSSEL, M. ; SIMMERER, J.: Work function of ITO substrates and band-offsets at the TPD/ITO interface determined by photoelectron spectroscopy. In: *Synthetic Metals* 111-112 (2000), S. 315–319
- [203] SCHLAF, R. ; MURATA, H. ; KAFABI, Z.H.: Work function measurements on indium tin oxide films. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 120 (2001), S. 149–154
- [204] NÜESCH, F. ; ROTHBERG, L.J. ; FORSYTHE, E.W. ; LE, Quoc T. ; GAO, Yongli: A photoelectron spectroscopy study on the indium tin oxide treatment by acids and bases. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), S. 880
- [205] PARK, Y. ; CHOONG, V. ; GAO, Y. ; HSIEH, B.R. ; TANG, C.W.: Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy. In: *Applied Physics Letters* 68 (1996), Nr. 19, S. 2699
- [206] KIM, J. S. ; GRANSTROM, M. ; FRIEND, R. H. ; JOHANSSON, N. ; SALANECK, W. R. ; DAIK, R. ; FEAST, W. J. ; CACIALLI, F.: Indium-tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance. In: *Journal of Applied Physics* 84 (1998), Nr. 12, S. 6859–6870
- [207] MASON, M. G. ; HUNG, L. S. ; TANG, C. W. ; LEE, S. T. ; WONG, K. W. ; WANG, M.: Characterization of treated indium-tin-oxide surfaces used in electroluminescent devices. In: *Journal of Applied Physics* 86 (1999), Nr. 3, S. 1688–1692
- [208] CHRISTOU, V. ; ETCHELLS, M. ; RENAULT, O. ; DOBSON, P. J. ; SALATA, O. V. ; BEAMSON, G. ; EGDELL, R. G.: High resolution x-ray photoemission study of plasma oxidation of indium-tin-oxide thin film surfaces. In: *Journal of Applied Physics* 88 (2000), S. 5180–5187
- [209] DING, X. M. ; HUNG, L. M. ; CHENG, L. F. ; DENG, Z. B. ; HOU, X. Y. ; LEE, C. S. ; LEE, S. T.: Modification of the hole injection barrier in organic light-emitting devices studied by ultraviolet photoelectron spectroscopy. In: *Applied Physics Letters* 76 (2000), S. 2704–2706
- [210] YU, H. Y. ; FENG, X. D. ; GROZEA, D. ; LU, Z. H. ; SODHI, R. N. S. ; HOR, A.-M. ; AZIZ, H.: Surface electronic structure of plasma-treated indium tin oxides. In: *Applied Physics Letters* 78 (2001), Nr. 17, S. 2595–2597
- [211] SUGIYAMA, K. ; ISHII, H. ; OUCHI, Y. ; SEKI, K.: Dependence of indium-tin-oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray

- photoemission spectroscopies. In: *Journal of Applied Physics* 87 (2000), Nr. 1, S. 295–298
- [212] SWANK, Robert K.: Surface properties of II-VI compounds. In: *Physical Review* 153 (1967), Nr. 3, S. 844–849
- [213] MOORMANN, H. ; KOHL, D. ; HEILAND, G.: Work function and band bending on clean cleaved zinc oxide surfaces. In: *Surface Science* 80 (1979), S. 261–264
- [214] JACOBI, K. ; ZWICKER, G. ; GUTMANN, A.: Work function, electron affinity and band bending of zinc oxide surfaces. In: *Surface Science* 141 (1984), S. 109–125
- [215] RANKE, W.: Ultraviolet photoelectron spectroscopy investigation of electron affinity and polarity on a cylindrical GaAs single crystal. In: *Physical Review B* 27 (1983), Nr. 12, S. 7807–7810
- [216] HOHMANN, M. V.: *Herstellung und Charakterisierung epitaktischer Indiumoxid-Schichten und Zinn-dotierter Indiumoxid-Schichten*, Technische Universität Darmstadt, Diplomarbeit, 2010
- [217] TASKER, P. W.: Stability of ionic-crystal surfaces. In: *Journal of Physics C-Solid State Physics* 12 (1979), Nr. 22, S. 4977–4984
- [218] ÁGOSTON, P. ; ALBE, K.: Thermodynamik stability, stoichiometry and electronic structure of bcc-In₂O₃ surfaces. In: *Physical Review B* 84 (2011), Nr. 4, S. 045311
- [219] ZHANG, K. H. L. ; PAYNE, D. J. ; PALGRAVE, R. G. ; LAZAROV, V. K. ; CHEN, W. ; WEE, A. T. S. ; MCCONVILLE, C. F. ; KING, P. D. C. ; VEAL, T. D. ; PANACCIONE, G. ; LACOVIG, P. ; EGDELL, R. G.: Surface structure and electronic properties of In₂O₃(111) single-crystal thin films grown on Y-stabilized ZrO₂(111). In: *Chemistry of Materials* 21 (2009), S. 4353–4355
- [220] MORALES, E. H. ; HE, Y. B. ; VINNICHENKO, M. ; DELLEY, B. ; DIEBOLD, U.: Surface structure of Sn-doped In₂O₃ (111) thin films by STM. In: *New Journal of Physics* 10 (2008), S. 125030
- [221] MORALES, E. H. ; DIEBOLD, U.: The structure of the polar Sn-doped indium oxide (001) surface. In: *Applied Physics Letters* 95 (2009), Nr. 25, S. 253105
- [222] COX, P. A. ; FLAVELL, W. R. ; EGDELL, R. G.: Solid-state and surface chemistry of Sn-doped In₂O₃ ceramics. In: *Journal of Solid State Chemistry* 68 (1987), S. 340–350
- [223] TAKAKI, S. ; MATSUMOTO, K. ; SUZUKI, K.: Properties of highly conducting ITO films prepared by ion plating. In: *Applied Surface Science* 33-4 (1988), S. 919–925
- [224] TARSA, E. J. ; ENGLISH, J. H. ; SPECK, J. S.: Pulsed-Laser deposition of oriented In₂O₃ on (001) Inas, Mgo, and yttria-stabilized zirconia. In: *Applied Physics Letters* 62 (1993), Nr. 19, S. 2332–2334
- [225] KAMEI, M. ; YAGAMI, T. ; TAKAKI, S. ; SHIGESATO, Y.: Heteroepitaxial growth of tin-doped indium oxide-films on single-crystalline yttria-stabilized zirconia substrates. In: *Applied Physics Letters* 64 (1994), Nr. 20, S. 2712–2714
- [226] TAGA, N. ; MAEKAWA, M. ; SHIGESATO, Y. ; YASUI, I. ; KAKEI, M. ; HAYNES, T. E.: Deposition of heteroepitaxial In₂O₃ thin films by molecular beam epitaxy. In: *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 37 (1998), Nr. 12A, S. 6524–6529
- [227] OHTA, H. ; ORITA, M. ; HIRANO, M. ; HOSONO, H.: Surface morphology and crystal quality of low resistive indium tin oxide grown on yttria-stabilized zirconia. In: *Journal of Applied Physics* 91 (2002), Nr. 6, S. 3547–3550

- [228] KOIDA, T. ; KONDO, M.: High electron mobility of indium oxide grown on yttria-stabilized zirconia. In: *Journal of Applied Physics* 99 (2006), Nr. 12, S. 123703
- [229] BIERWAGEN, O. ; WHITE, M. E. ; TSAI, M. Y. ; SPECK, J. S.: Plasma-assisted molecular beam epitaxy of high quality $\text{In}_2\text{O}_3(001)$ thin films on Y-stabilized $\text{ZrO}_2(001)$ using In as an auto surfactant. In: *Applied Physics Letters* 95 (2009), Nr. 26, S. 262105
- [230] BOURLANGE, A. ; PAYNE, D. J. ; PALGRAVE, R. G. ; FOORD, J. S. ; EGDELL, R. G. ; JACOBS, R. M. J. ; SCHERTEL, A. ; HUTCHISON, J. L. ; DOBSON, P. J.: Investigation of the growth of In_2O_3 on Y-stabilized $\text{ZrO}_2(100)$ by oxygen plasma assisted molecular beam epitaxy. In: *Thin Solid Films* 517 (2009), Nr. 15, S. 4286–4294
- [231] BOURLANGE, A. ; PAYNE, D. J. ; PALGRAVE, R. G. ; ZHANG, H. ; FOORD, J. S. ; EGDELL, R. G. ; JACOBS, R. M. J. ; VEAL, T. D. ; KING, P. D. C. ; MCCONVILLE, C. F.: The influence of Sn doping on the growth of In_2O_3 on Y-stabilized $\text{ZrO}_2(100)$ by oxygen plasma assisted molecular beam epitaxy. In: *Journal of Applied Physics* 106 (2009), Nr. 1, S. 013703
- [232] BIERWAGEN, O. ; SPECK, J. S.: Nucleation of islands and continuous high-quality $\text{In}_2\text{O}_3(001)$ films during plasma-assisted molecular beam epitaxy on Y-stabilized $\text{ZrO}_2(001)$. In: *Journal of Applied Physics* 107 (2010), Nr. 11, S. 113519
- [233] BOCANEGRA-BERNAL, M. H. ; DE LA TORRE, S. D.: Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics. In: *Journal of Materials Science* 37 (2002), Nr. 23, S. 4947–4971
- [234] BOURLANGE, A. ; PAYNE, D. J. ; JACOBS, R. M. J. ; EGDELL, R. G. ; FOORD, J. S. ; SCHERTEL, A. ; DOBSON, P. J. ; HUTCHISON, J. L.: Growth of microscale In_2O_3 islands on Y-stabilized zirconia(100) by molecular beam epitaxy. In: *Chemistry of Materials* 20 (2008), Nr. 14, S. 4551–4553
- [235] ZHANG, K. H. L. ; EGDELL, R. G.: Department of Chemistry, Chemistry Research Laboratory, University of Oxford,
- [236] LAZAROV, V. K.: Department of Physics, University of York,
- [237] ÁGOSTON, P.: persönliche Mitteilung.
- [238] GASSMANN, J.: persönliche Mitteilung.
- [239] ÁGOSTON, P. ; ALBE, K.: Ab initio modeling of diffusion in indium oxide. In: *Physical Review B* 81 (2010), Nr. 19, S. 195205
- [240] BATZILL, M. ; KATSIEV, K. ; BURST, J. M. ; DIEBOLD, U. ; CHAKA, A. M. ; DELLEY, B.: Gas-phase-dependent properties of SnO_2 (110), (100), and (101) single-crystal surfaces: Structure, composition, and electronic properties. In: *Physical Review B* 72 (2005), Nr. 16, S. 165414
- [241] ÁGOSTON, P. ; ALBE, K.: Disordered reconstructions of the reduced $\text{SnO}_2(110)$ surface. In: *Surface Science* 605 (2011), Nr. 7-8, S. 714–722
- [242] CAVICCHI, R. ; TARLOV, M. ; SEMANCIK, S.: Preparation of well ordered, oxygen-rich $\text{SnO}_2(110)$ surfaces via oxygen plasma treatment. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 8 (1990), Nr. 3, S. 2347
- [243] ERICKSON, J. W. ; FRYBERGER, T. B. ; SEMANCIK, S.: Metal-Semiconductor Interfaces on $\text{SnO}_2(110)$. In: *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* 6 (1988), Nr. 3, S. 1593–1598
- [244] DE FRÉSART, E. ; DARVILLE, J. ; GILLES, J. M.: Influence of the surface recon-

- struction on the work function and surface conductance of (110)SnO₂. In: *Applied Surface Science* 11-2 (1982), Nr. Jul, S. 637–651
- [245] RACHUT, K.: *Herstellung und Charakterisierung epitaktischer Zinnoxid-Schichten*, Technische Universität Darmstadt, Diplomarbeit, 2010
- [246] KÖRBER, C. ; WACHAU, A. ; ÁGOSTON, P. ; ALBE, K. ; KLEIN, A.: Self-limited oxygen exchange kinetics at SnO₂ surfaces. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* (2011), S. 01935
- [247] KLEIN, A. ; KÖRBER, C. ; WACHAU, A. ; SCHAFRANEK, R. ; GASSENBAUER, Y. ; SÄUBERLICH, F. ; RAO, G. V.: Surface properties of polycrystalline transparent conducting oxides. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings* 1109 (2008), S. B01–06
- [248] CARTER, S. A. ; ANGELOPOULOS, M. ; KARG, S. ; BROCK, P. J. ; SCOTT, J. C.: Polymeric anodes for improved polymer light-emitting diode performance. In: *Applied Physics Letters* 70 (1997), Nr. 16, S. 2067–2069
- [249] BERNTSEN, A. ; CROONEN, Y. ; LIEDENBAUM, C. ; SCHOO, H. ; VISSER, R. J. ; VLEGGAAR, J. ; VAN DE WEIJER, P.: Stability of polymer LEDs. In: *Optical Materials* 9 (1998), Nr. 1-4, S. 125–133
- [250] BERNTSEN, A. J. M. ; VAN DE WEIJER, P. ; CROONEN, Y. ; LIEDENBAUM, C. T. H. F. ; VLEGGAAR, J. J. M.: Stability of polymer light-emitting diodes. In: *Philips Journal of Research* 51 (1998), Nr. 4, S. 511–525
- [251] KARG, S. ; SCOTT, J. C. ; SALEM, J. R. ; ANGELOPOULOS, M.: Increased brightness and lifetime of polymer light-emitting diodes with polyaniline anodes. In: *Synthetic Metals* 80 (1996), Nr. 2, S. 111–117
- [252] PO, R. ; CARBONERA, C. ; BERNARDI, A. ; CAMAIONI, N.: The role of buffer layers in polymer solar cells. In: *Energy & Environmental Science* 4 (2011), Nr. 2, S. 285–310
- [253] MATSUSHIMA, T. ; JIN, G. H. ; MURATA, H.: Marked improvement in electroluminescence characteristics of organic light-emitting diodes using an ultrathin hole-injection layer of molybdenum oxide. In: *Journal of Applied Physics* 104 (2008), Nr. 5, S. 054501
- [254] MATSUSHIMA, T. ; MURATA, H.: Enhancing power conversion efficiencies and operational stability of organic light-emitting diodes by increasing carrier injection efficiencies at anode/organic and organic/organic heterojunction interfaces. In: *Journal of Applied Physics* 104 (2008), Nr. 3, S. 034507
- [255] MEYER, J. ; HAMWI, S. ; BULOW, T. ; JOHANNES, H. H. ; RIEDL, T. ; KOWALSKY, W.: Highly efficient simplified organic light emitting diodes. In: *Applied Physics Letters* 91 (2007), Nr. 11, S. 113506
- [256] KROGER, M. ; HAMWI, S. ; MEYER, J. ; RIEDL, T. ; KOWALSKY, W. ; KAHN, A.: Role of the deep-lying electronic states of MoO₃ in the enhancement of hole-injection in organic thin films. In: *Applied Physics Letters* 95 (2009), Nr. 12, S. 123301
- [257] WANG, Z. B. ; HELANDER, M. G. ; GREINER, M. T. ; QIU, J. ; LU, Z. H.: Analysis of charge-injection characteristics at electrode-organic interfaces: Case study of transition-metal oxides. In: *Physical Review B* 80 (2009), Nr. 23, S. 235325
- [258] LIAU, Y. H. ; SCHERER, N. F. ; RHODES, K.: Nanoscale electrical conductivity and surface spectroscopic studies of indium-tin oxide. In: *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), Nr. 16, S. 3282–3288

- [259] BRUMBACH, M. ; VENEMAN, P. A. ; MARRIKAR, F. S. ; SCHULMEYER, T. ; SIMMONDS, A. ; XIA, W. ; LEE, P. ; ARMSTRONG, N. R.: Surface composition and electrical and electrochemical properties of freshly deposited and acid-etched indium tin oxide electrodes. In: *Langmuir* 23 (2007), Nr. 22, S. 11089–11099
- [260] KÖRBER, C.: Electrical measurements on thin film TCOs at Northwestern University, IL, USA (lab report). In: *unveröffentlicht* (2007)
- [261] KAMP, B. ; MERKLE, R. ; LAUCK, R. ; MAIER, J.: Chemical diffusion of oxygen in tin dioxide: Effects of dopants and oxygen partial pressure. In: *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005), Nr. 10, S. 3027–3039
- [262] KAMP, B. ; MERKLE, R. ; MAIER, J.: Chemical diffusion of oxygen in tin dioxide. In: *Sensors and Actuators B* 77 (2001), S. 534–542
- [263] PRICE, J. B. ; WAGNER, J. B.: Determination of the chemical diffusion coefficients in single crystals of CoO and NiO. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 49 (1966), S. 257–270
- [264] MAIER, J.: *Festkörper – Fehler und Funktion*. Teubner, 2000
- [265] JAMNIK, J. ; KAMP, B. ; MERKLE, R. ; MAIER, J.: Space charge influenced oxygen incorporation in oxides: In how far does it contribute to the drift of Taguchi sensors? In: *Solid State Ionics* 150 (2002), Nr. 1-2, S. 157–166
- [266] SETO, J. Y. W.: Electrical properties of polycrystalline silicon films. In: *Journal of Applied Physics* 46 (1975), Nr. 12, S. 5247–5254
- [267] ORTON, J. W. ; GOLDSMITH, B. J. ; POWELL, M. J. ; CHAPMAN, J. A.: Temperature-Dependence of Intergrain Barriers in Polycrystalline Semiconductor-Films. In: *Applied Physics Letters* 37 (1980), Nr. 6, S. 557–559
- [268] WALSH, A.: Surface oxygen vacancy origin of electron accumulation in indium oxide. In: *Applied Physics Letters* 98 (2011), Nr. 26, S. 261910
- [269] KÖRBER, C. ; KRISHNAKUMAR, V. ; KLEIN, A. ; PANACCIONE, G. ; TORELLI, P. ; WALSH, A. ; DA SILVA, J. L. F. ; WEI, S. H. ; EGDELL, R. G. ; PAYNE, D. J.: Electronic structure of In_2O_3 and Sn-doped In_2O_3 by hard x-ray photoemission spectroscopy. In: *Physical Review B* 81 (2010), Nr. 16, S. 165207
- [270] BRINZARI, V. ; KOROTCENKOV, G. ; IVANOV, M. ; NEHASIL, V. ; MATOLIN, V. ; MASEK, K. ; KAMEI, M.: Valence band and band gap photoemission study of (111) In_2O_3 epitaxial films under interactions with oxygen, water and carbon monoxide. In: *Surface Science* 601 (2007), Nr. 23, S. 5585–5594
- [271] BIERWAGEN, O. ; SPECK, J. S. ; NAGATA, T. ; CHIKYOW, T. ; YAMASHITA, Y. ; YOSHIKAWA, H. ; KOBAYASHI, K.: Depletion of the $\text{In}_2\text{O}_3(001)$ and (111) surface electron accumulation by an oxygen plasma surface treatment. In: *Applied Physics Letters* 98 (2011), Nr. 17, S. 172101
- [272] VAN DE WALLE, C. G.: Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide. In: *Physical Review Letters* 85 (2000), Nr. 5, S. 1012–1015
- [273] VAN DE WALLE, C. G.: Hydrogen as a shallow center in semiconductors and oxides. In: *Physica Status Solidi B-Basic Research* 235 (2003), Nr. 1, S. 89–95
- [274] VAN DE WALLE, C. G. ; NEUGEBAUER, J.: Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions. In: *Nature* 423 (2003), Nr. 6940, S. 626–628
- [275] COX, S. F. J. ; DAVIS, E. A. ; COTTRELL, S. P. ; KING, P. J. C. ; LORD, J. S. ; GIL, J. M. ; ALBERTO, H. V. ; VILAO, R. C. ; DUARTE, J. P. ; CAMPOS, N. A. ; WEIDINGER, A. ; LICHTI, R. L. ; IRVINE, S. J. C.: Experimental confirmation

- of the predicted shallow donor hydrogen state in zinc oxide. In: *Physical Review Letters* 86 (2001), Nr. 12, S. 2601–2604
- [276] KING, P. D. C. ; MCKENZIE, I. ; VEAL, T. D.: Observation of shallow-donor muonium in Ga_2O_3 : Evidence for hydrogen-induced conductivity. In: *Applied Physics Letters* 96 (2010), Nr. 6, S. 062110
- [277] JANOTTI, A. ; VAN DE WALLE, C. G.: Hydrogen multicentre bonds. In: *Nature Materials* 6 (2007), Nr. 1, S. 44–47
- [278] KILIÇ, Ç. ; ZUNGER, A.: n-type doping of oxides by hydrogen. In: *Applied Physics Letters* 81 (2002), Nr. 1, S. 73–75
- [279] BIELZ, T. ; LORENZ, H. ; JOCHUM, W. ; KAINDL, R. ; KLAUSER, F. ; KLOTZER, B. ; PENNER, S.: Hydrogen on In_2O_3 : Reducibility, bonding, defect formation, and reactivity. In: *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010), Nr. 19, S. 9022–9029
- [280] OHYA, Y. ; YAMAMOTO, T. ; BAN, T.: Equilibrium dependence of the conductivity of pure and tin-doped indium oxide on oxygen partial pressure and formation of an intrinsic defect cluster. In: *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008), Nr. 1, S. 240–245
- [281] KÖRBER, C.: persönliche Mitteilung.
- [282] ELLMER, K. ; MIENTUS, R.: Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide. In: *Thin Solid Films* 516 (2008), Nr. 14, S. 4620–4627
- [283] WALSH, A. ; DA SILVA, J. L. F. ; WEI, S. H.: Origins of band-gap renormalization in degenerately doped semiconductors. In: *Physical Review B* 78 (2008), Nr. 7, S. 075211
- [284] BEHR, G. ; WERNER, J. ; OSWALD, S. ; KRABBES, G. ; DORDOR, P. ; ELEFANT, D. ; PITSCHKE, W.: In_2O_3 : Differences in the chemical and physical behaviour of single crystals, ceramics and fine powders. In: *Solid State Ionics* 101 (1997), S. 1183–1187
- [285] SIEBER, H. ; SENZ, S. ; HESSE, D.: Crystallographic orientation and morphology of epitaxial In_2O_3 films grown on $\text{MgO}(001)$ single crystal substrates. In: *Thin Solid Films* 303 (1997), Nr. 1-2, S. 216–221
- [286] BUTKUTE, R. ; LISIAUSKAS, V. ; VENGALIS, B.: High-quality conductive $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ and RuO_2 layers grown by magnetron sputtering. In: *Surface & Coatings Technology* 101 (1998), Nr. 1-3, S. 305–308
- [287] PARK, C. Y. ; YOON, S. G. ; JO, Y. H. ; SHIN, S. C.: Room-temperature ferromagnetism observed in Mo-doped indium oxide films. In: *Applied Physics Letters* 95 (2009), Nr. 12, S. 122502
- [288] KONG, L. Y. ; MA, J. ; LUAN, C. N. ; ZHU, Z. ; YU, Q. Q.: Domain structure and optical property of epitaxial indium oxide film deposited on $\text{MgO}(100)$ substrate. In: *Surface Science* 605 (2011), Nr. 9-10, S. 977–981
- [289] MAREZIO, M.: Refinement of the crystal structure of In_2O_3 at two wavelengths. In: *Acta Crystallographica* 20 (1966), S. 723
- [290] HOHMANN, M.: persönliche Mitteilung.
- [291] DEPLA, D. ; MAHIEU, S.: *Reactive sputter deposition*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2008
- [292] KUMAR, C. V. R. V. ; MANSINGH, A.: Effect of target-substrate distance on the growth and properties of rf-sputtered indium tin oxide-films. In: *Journal of Applied Physics* 65 (1989), Nr. 3, S. 1270–1280

- [293] TERZINI, E. ; THILAKAN, P. ; MINARINI, C.: Properties of ITO thin films deposited by rf magnetron sputtering at elevated substrate temperature. In: *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 77 (2000), Nr. 1, S. 110–114
- [294] SHIGESATO, Y. ; PAINE, D. C.: A microstructural study of low-resistivity tin-doped indium oxide prepared by dc magnetron sputtering. In: *Thin Solid Films* 238 (1994), Nr. 1, S. 44–50
- [295] SHIGESATO, Y. ; TAKAKI, S. ; HARANO, T.: Electrical and structural properties of low resistivity tin-doped indium oxide films. In: *Journal of Applied Physics* 71 (1992), Nr. 7, S. 3356–3364
- [296] SHIGESATO, Y. ; TAKAKI, S. ; HARANO, T.: Crystallinity and electrical-properties of tin-doped indium oxide-films deposited by dc magnetron sputtering. In: *Applied Surface Science* 48-9 (1991), S. 269–275
- [297] KAMEI, M. ; SHIGESATO, Y. ; TAKAKI, S.: Origin of characteristic grain-subgrain structure of tin-doped indium oxide-films. In: *Thin Solid Films* 259 (1995), Nr. 1, S. 38–45
- [298] QIAO, Z. ; LATZ, R. ; MERGEL, D.: Thickness dependence of $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ film growth. In: *Thin Solid Films* 466 (2004), Nr. 1-2, S. 250–258
- [299] MERGEL, D. ; SCHENKEL, M. ; GHEBRE, M. ; SULKOWSKI, M.: Structural and electrical properties of $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ films prepared by radio-frequency sputtering. In: *Thin Solid Films* 392 (2001), S. 91–97
- [300] QIAO, Z. H. ; MERGEL, D.: Comparison of radio-frequency and direct-current magnetron sputtered thin $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ films. In: *Thin Solid Films* 484 (2005), Nr. 1-2, S. 146–153
- [301] KIM, J. H. ; LEE, J. H. ; HEO, Y. W. ; KIM, J. J. ; PARK, J. O.: Effects of oxygen partial pressure on the preferential orientation and surface morphology of ITO films grown by RF magnetron sputtering. In: *Journal of Electroceramics* 23 (2009), Nr. 2-4, S. 169–174
- [302] THIELE, K. ; SIEVERS, S. ; JOOSS, C. ; HOFFMANN, J. ; FREYHARDT, H. C.: Room-temperature preparation of biaxially textured indium tin oxide thin films with ion-beam-assisted deposition. In: *Journal of Materials Research* 18 (2003), Nr. 2, S. 442–447
- [303] RESSLER, K. G. ; SONNENBERG, N. ; CIMA, M. J.: Mechanism of biaxial alignment of oxide thin films during ion-beam-assisted deposition. In: *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1997), Nr. 10, S. 2637–2648
- [304] THILAKAN, P. ; KUMAR, J.: Studies on the preferred orientation changes and its influenced properties on ITO films. In: *Vacuum* (1997), Nr. 5, S. 463–466
- [305] WINDISCHMANN, H.: Intrinsic stress in sputtered thin-films. In: *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* 9 (1991), Nr. 4, S. 2431–2436
- [306] WINDISCHMANN, H.: Intrinsic stress in sputter-deposited thin-films. In: *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 17 (1992), Nr. 6, S. 547–596
- [307] GASSENBAUER, Y. ; WACHAU, A. ; KLEIN, A.: Chemical and electronic properties of the ITO/ Al_2O_3 interface. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009), Nr. 17, S. 3049–3054
- [308] BAYER, T. J. M. ; WACHAU, A. ; FUCHS, A. ; DEUERMEIER, J. ; KLEIN, A.: Atomic layer deposition of Al_2O_3 onto Sn-doped In_2O_3 : Absence of self-limited adsorption during initial growth by oxygen diffusion from the substrate and band

- offset modification by Fermi level pinning in Al_2O_3 . In: *Chemistry of Materials* 24 (2012), Nr. 23, S. 4503–4510
- [309] DELABIE, A. ; PUURUNEN, R. L. ; BRIJS, B. ; CAYMAX, M. ; CONARD, T. ; ONSIA, B. ; RICHARD, O. ; VANDERVORST, W. ; ZHAO, C. ; HEYNS, M. M. ; MEURIS, M. ; VIITANEN, M. M. ; BRONGERSMA, H. H. ; RIDDER, M. de ; GONCHAROVA, L. V. ; GARFUNKEL, E. ; GUSTAFSSON, T. ; TSAI, W.: Atomic layer deposition of hafnium oxide on germanium substrates. In: *Journal of Applied Physics* 97 (2005), Nr. 6
- [310] TALLARIDA, M. ; KUKLI, K. ; MICHLING, M. ; RITALA, M. ; LESKELA, M. ; SCHMEISSER, D.: Substrate reactivity effects in the atomic layer deposition of aluminum oxide from trimethylaluminum on ruthenium. In: *Chemistry of Materials* 23 (2011), Nr. 13, S. 3159–3168
- [311] KLEIN, A.: Energy band alignment at interfaces of semiconducting oxides: A review of experimental determination using photoelectron spectroscopy and comparison with theoretical predictions by the electron affinity rule, charge neutrality levels, and the common anion rule. In: *Thin Solid Films* 520 (2012), Nr. 10, S. 3721–3728
- [312] YU, E. T. ; MCCALDIN, J. O. ; MCGILL, T. C.: Band offsets in semiconductor heterojunctions. In: *Solid State Physics: Advances in Research and Applications* 46 (1992), S. 1–146
- [313] MÖNCH, W.: *Electronic properties of semiconductor interfaces*. Heidelberg : Springer-Verlag, 2003
- [314] HARRISON, W. A. ; KRAUT, E. A. ; WALDROP, J. R. ; GRANT, R. W.: Polar Heterojunction Interfaces. In: *Physical Review B* 18 (1978), Nr. 8, S. 4402–4410
- [315] LAMBRECHT, W. R. L. ; SEGALL, B.: Interface-bond-polarity model for semiconductor heterojunction band offsets. In: *Physical Review B* 41 (1990), Nr. 5, S. 2832–2848
- [316] FRANCIOSI, A. ; VAN DE WALLE, C. G.: Heterojunction band offset engineering. In: *Surface Science Reports* 25 (1996), Nr. 1–4, S. 1
- [317] DEUERMEIER, J. ; GASSMANN, J. ; BRÖTZ, J. ; KLEIN, A.: Reactive magnetron sputtering of Cu_2O : Dependence on oxygen pressure and interface formation with indium tin oxide. In: *Journal of Applied Physics* 109 (2011), Nr. 11, S. 113704
- [318] SCHAFRANEK, R. ; LI, S. Y. ; CHEN, F. ; WU, W. B. ; KLEIN, A.: $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface: Energy band alignment and its relation to the limits of Fermi level variation. In: *Physical Review B* 84 (2011), Nr. 4
- [319] TERSOFF, J.: Schottky-barrier heights and the continuum of gap states. In: *Physical Review Letters* 52 (1984), Nr. 6, S. 465–468
- [320] KLEIN, A.: unveröffentlichte Ergebnisse.
- [321] ÁGOSTON, P. ; KÖRBER, C. ; KLEIN, A. ; PUSKA, M. J. ; NIEMINEN, R. M. ; ALBE, K.: Limits for n-type doping in In_2O_3 and SnO_2 : A theoretical approach by first-principles calculations using hybrid-functional methodology. In: *Journal of Applied Physics* 108 (2010), Nr. 5, S. 053511
- [322] JENNISON, D. R. ; SCHULTZ, P. A. ; SULLIVAN, J. P.: Evidence for interstitial hydrogen as the dominant electronic defect in nanometer alumina films. In: *Physical Review B* 69 (2004), Nr. 4, S. 041405
- [323] XIONG, K. ; ROBERTSON, J. ; CLARK, S. J.: Behavior of hydrogen in wide band gap oxides. In: *Journal of Applied Physics* 102 (2007), Nr. 8, S. 083710
- [324] HEUER, A. H.: Oxygen and aluminum diffusion in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: How much do we

- really understand? In: *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008), Nr. 7, S. 1495–1507
- [325] HAUFFE, K.: Anwendung der Halbleiter-Theorie auf Probleme der heterogenen Katalyse. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 67 (1955), Nr. 7, S. 189–207
- [326] MORRISON, S. R.: Surface barrier effects in adsorption, illustrated by zinc oxide. In: *Advances in Catalysis* 7 (1955), S. 259–301
- [327] WANG, X. G. ; CHAKA, A. ; SCHEFFLER, M.: Effect of the environment on α - Al_2O_3 (0001) surface structures. In: *Physical Review Letters* 84 (2000), Nr. 16, S. 3650–3653
- [328] WALLIN, E. ; ANDERSSON, J. M. ; MUNGER, E. P. ; CHIRITA, V. ; HELMERSSON, U.: Ab initio studies of Al, O, and O_2 adsorption on α - Al_2O_3 (0001) surfaces. In: *Physical Review B* 74 (2006), Nr. 12, S. 125409

A. Probenübersicht

Tabelle A.1.: Prozessparameter der für die elektrische Charakterisierung hergestellten In_2O_3 - und ITO-Schichten. Die Parameter lesen sich wie folgt: Leistung P , Druck p , Temperatur T , Abstand zwischen Target und Substrat a , Sauerstoffanteil im Prozessgas O_2 und Schichtdicke d . Proben Nr. 1 und 4 wurden von Körber hergestellt.

Nr.	Material	Kammer	P [W]	p [Pa]	T [°C]	a [cm]	O_2 [%]	d [nm]	Substrat	Wachstum
1	In_2O_3	OxII	RF 25	0,5	400	7	0	320	MgO	epitaktisch
2	In_2O_3	OxIII	RF 25	0,5	400	9,6	20	200	Quarz	polykristallin
3	In_2O_3	OxII	RF 25	0,5	400	7	0	67	Quarz	polykristallin
4	ITO	OxII	RF 25	0,5	400	7	0	220	MgO	epitaktisch
5	ITO	OxII	RF 25	0,5	400	7	0	270	Quarz	polykristallin
6	ITO	OxII	RF 25	0,5	400	7	10	56	Quarz	polykristallin
7	ITO	OxIII	DC 5	0,5	400		0	202	Quarz	polykristallin
8	ITO	OxII	RF 8	5	400	7	10	20	YSZ	epitaktisch
9	ITO	OxII	RF 8	5	400	7	10	16	YSZ	epitaktisch
10	ITO	OxIII	RF 25	0,5	400	7	0		Quarz	polykristallin
11	ITO	OxIII	RF 25	0,5	400	7	10		Quarz	polykristallin

Tabelle A.2.: Prozessparameter der ITO-Substrate und Al₂O₃-Deckschichten. Die Parameter lesen sich wie folgt: Leistung P , Druck p , Temperatur T , Abstand zwischen Target und Substrat a , Sauerstoffanteil im Prozessgas O₂ und Schichtdicke d . Probe Nr. 12 wurde von Gassenbauer [307] hergestellt. Proben Nr. 13, 14 und 20 wurden in Zusammenarbeit mit Bayer präpariert [180, 308].

Nr.	Material	Kammer	P [W]	p [Pa]	T [°C]	a [cm]	O ₂ [%]	d [nm]	Substrat
12	ITO	OxII	RF 25	0,5	400	7	0	300	Quarz
13/14	Al ₂ O ₃	OxII	RF 80	0,5	ungeheizt	7,7	4,5		
	ITO	OxII	RF 25	0,5	400	7	0	300	Quarz
	Al ₂ O ₃	ALD			200/300				
15	ITO	OxII	RF 25	0,5	400	7	0	220	Si/SiO ₂
16	ITO	OxII	RF 25	0,5	400	7	0	220	Si/SiO ₂
	Al ₂ O ₃	OxII	RF 40	0,5	ungeheizt	7,7	15	0,4	
17	ITO	OxII	RF 25	0,5	400	7	0	220	Si/SiO ₂
	Al ₂ O ₃	OxII	RF 40	0,5	ungeheizt	7,7	15	0,7	
18	ITO	OxII	RF 25	0,5	400	7	0	270	Quarz
19	ITO	OxII	RF 25	0,5	400	7	0	270	Quarz
	Al ₂ O ₃	OxII	RF 40	0,5	ungeheizt	7,7	15	0,5	
20	ITO	OxII	RF 25	0,5	400	7	0	270	Quarz
	Al ₂ O ₃	ALD			200			0,5	

B. Zusätzliche Leitfähigkeits-Relaxationen

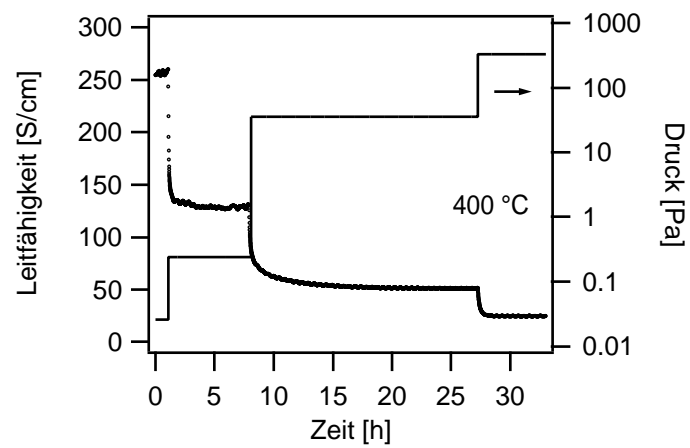


Abbildung B.1.: Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit einer mit reinem Argon abgeschiedenen In_2O_3 -Schicht (Probe Nr. 3 in Tabelle A.1) in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks ($p_{\text{O}_2}=p_{\text{ges}}$) bei 400 °C. Die Messung erfolgte in einer ersten Version des in Abschnitt 6.4 beschriebenen Aufbaus.

C. Zusätzliche Diffraktogramme

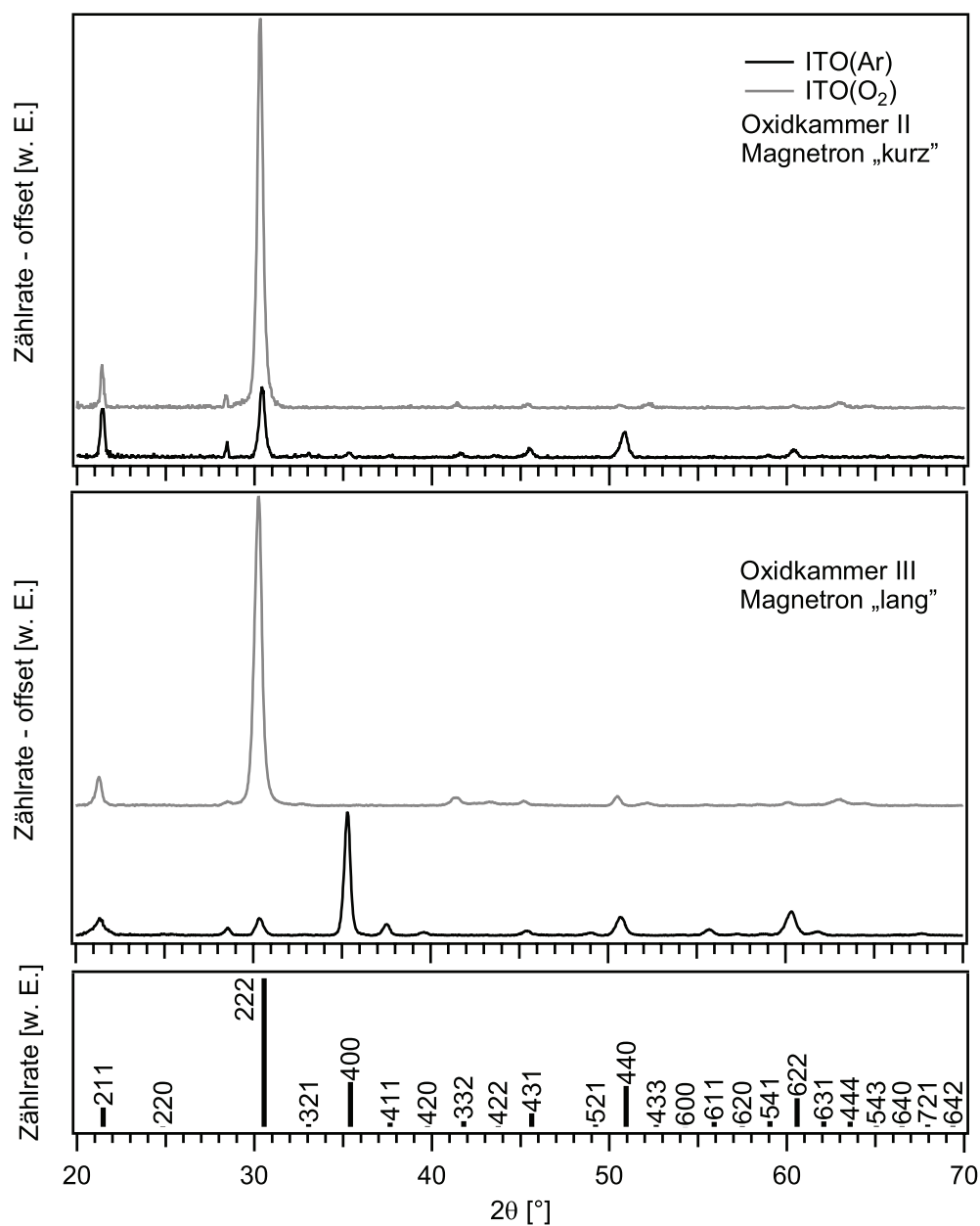


Abbildung C.1.: Diffraktogramme RF-kathodenzerstäubter ITO-Schichten, die ohne und mit 10 % Sauerstoff im Prozessgas hergestellt wurden. Die Messungen wurden in ω - 2θ -Geometrie durchgeführt. Die Abscheidung erfolgte in der *Oxidkammer II* (oben) bei einer Substrattemperatur von 400 °C einer Leistung von 25 W und einem Druck von 0,5 Pa (siehe Diskussion in Abschnitt 9.3). Zum Vergleich sind ebenfalls Diffraktogramme von ITO-Filmen gezeigt (Mitte), die in der *Oxidkammer III* mit einem anderen Magnetron unter ansonsten gleichen Prozessbedingungen hergestellt wurden. Es fällt auf, dass die Depositionskammer und/oder das Magnetron großen Einfluss auf die Struktur der Schichten haben.

Danksagung

Meinem Doktorvater **Apl. Prof. Dr. Andreas Klein** gilt mein besonderer Dank für die exzellente Betreuung und freundschaftliche Atmosphäre während der vergangenen Jahre. Seine Leidenschaft für die Wissenschaft, sein unerschöpflicher Ideenreichtum und sein profundes Fachwissen sind mir stets Vorbild.

Prof. Dr. Wolfram Jaegermann danke ich für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe Oberflächenforschung, die Schaffung hervorragender Forschungsbedingungen und konstruktive Diskussionen.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens, kritische Diskussionen rund um transparente Elektroden für OLEDs und die gute Kooperation im Rahmen des SFB 595 danke ich **Prof. Dr. Heinz von Seggern**.

Bedanken möchte ich mich auch bei **Prof. Dr. Wolfgang Ensinger** und **Prof. Dr. Wolfgang Elsässer** für die Bereitschaft meiner Prüfungskommission anzugehören.

Mein Dank gilt ferner **Prof. Dr. Mario Maglione** für die freundliche Aufnahme in seinem Labor in Bordeaux und **Dr. Emmanuel Arveux** für die Unterstützung bei C-V-Messungen vor Ort.

Bei den ehemaligen Diplomanden und studentischen Hilfskräften **Mareike Hohmann** und **Thorsten Bayer** möchte ich mich vielmals für die ausgezeichnete Zusammenarbeit, ihren unermüdlichen Einsatz und ihre Ausdauer bedanken, ohne die viele Ergebnisse nicht hätten erzielt werden können und so mancher Versuchsaufbau nicht fertiggestellt worden wäre.

Mein besonderer Dank gilt auch **Dr. Péter Ágoston** für seine Unterstützung mit zahlreichen DFT-Rechnungen und die stete Diskussionsbereitschaft.

Für die tolle Atmosphäre möchte ich mich nachdrücklich bei meinen ehemaligen Kollegen der Oxidgruppe und dem Fachgebiet Oberflächenforschung bedanken. Insbesondere möchte ich **Dr. Christoph Körber** für die gute Zusammenarbeit rund um den Sauerstoffaustausch an Oxidoberflächen danken. Außerdem gilt ihm und **Dr. Steve Harvey** mein Dank für die Unterstützung bei den Hochdruck-XPS-Messungen. Ein herzliches Dankeschön auch an **Dr. Shunyi Li**, **Karsten Rachut**, und **Dr. Velappan Krishnakumar** für die Hilfe beim Aufbau verschiedener Versuchsaapparaturen. Wertvolle Unterstützung leisteten **Jürgen Gassmann** mit C-AFM-Messungen und **Dr. Robert Schafranek** bei den LEIS-Untersuchungen.

Für die Begleitung der Experimente am Synchrotron *Bessy II* bedanke ich mich ebenfalls bei den **Mitarbeitern der Arbeitsgruppe „Elektronische Struktur“ um Prof. Dr. Robert Schlögl** des Fritz-Haber-Instituts.

Vielen Dank auch an **Natalie Gorczak, Verena Pfeifer** und **Florian Schader** für die großartige Unterstützung im Labor und beim Programmieren.

Ein großes Dankeschön geht an **Dr. Katja Stegmaier** und **Helga Janning** für die sehr gute Zusammenarbeit im SFB 595 und die Präparation unzähliger OLEDs. **Dr. Nicole Vilbrandt** möchte ich in diesem Zusammenhang für die Synthese an Unmengen OC3C8 danken.

Bei **Dr. Joachim Brötz** bedanke ich mich vielmals für die Durchführung der XRD-Messungen und die vielen fruchtbaren Diskussionen.

Mein Dank geht auch an **Dr. Azad Darbandi** und **Dr. Jens Suffner** für die Durchführung von XRD-Messungen und die Benutzung der Öfen im Gemeinschaftslabor Nanomaterialien.

Dr. Markus König danke ich für Messungen am Weißlicht-Interferrometer.

Nicht unerwähnt lassen möchte ich **Bernd Stoll, Michael Weber** und **Gabi Haindl**, die stets mit Rat und Tat beim Aufbau von Versuchsaapparaturen zur Seite standen. Vielen Dank!

Der **Deutschen Forschungsgemeinschaft** danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 595.

Schließlich möchte ich all Jenen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, aber namentlich nicht genannt sind.

Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen

HOHMANN, M. V. ; WACHAU, A. ; KLEIN, A.: *In situ* Hall effect and conductivity measurements of ITO thin films. In: *Solid State Ionics*, 262 (2014), Nr. 19, S. 636–639

BAYER, T. J. M. ; WACHAU, A. ; FUCHS, A. ; DEUERMEIER, J. ; KLEIN, A.: Atomic layer deposition of Al_2O_3 onto Sn-doped In_2O_3 : Absence of self-limited adsorption during initial growth by oxygen diffusion from the substrate and band offset modification by Fermi level pinning in Al_2O_3 . In: *Chemistry of Materials* 24 (2012), Nr. 23, S. 4503–4510

HOHMANN, M. V. ; ÁGOSTON, P. ; WACHAU, A. ; BAYER, T. J. M. ; BRÖTZ, J. ; ALBE, K. ; KLEIN, A.: Orientation dependent ionization potential of In_2O_3 : A natural source for inhomogeneous barrier formation at electrode interfaces in organic electronics. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 23 (2011), Nr. 33, S. 334203

KÖRBER, C. ; WACHAU, A. ; ÁGOSTON, P. ; ALBE, K. ; KLEIN, A.: Self-limited oxygen exchange kinetics at SnO_2 surfaces. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011), Nr. 8, S. 3223–3226

HOHMANN, M. ; ÁGOSTON, P. ; WACHAU, A. ; ALBE, K. ; KLEIN, A.: Orientation dependent ionization potential of In_2O_3 . In: *Mawi Jahresbericht* (2010)

KLEIN, A. ; KÖRBER, C. ; WACHAU, A. ; SÄUBERLICH, F. ; GASSENBAUER, Y. ; HARVEY, S. P. ; PROFFIT, D. E. ; MASON, T. O.: Transparent conducting oxides for photovoltaics: manipulation of fermi level, work function and energy band alignment. In: *Materials* 3 (2010), Nr. 11, S. 4892–4914

LI, S. Y. ; WACHAU, A. ; SCHAFRANEK, R. ; KLEIN, A. ; ZHENG, Y. L. ; JAKOBY, R.: Energy level alignment and electrical properties of $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ interfaces for tunable capacitors. In: *Journal of Applied Physics* 108 (2010), Nr. 1, S. 014113

CHEN, F. ; SCHAFRANEK, R. ; WACHAU, A. ; ZHUKOV, S. ; GLAUM, J. ; GRANZOW, T. ; VON SEGGERN, H. ; KLEIN, A.: Barrier heights, polarization switching, and electrical fatigue in $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ceramics with different electrodes. In: *Journal of Applied Physics* 108 (2010), Nr. 10

GASSENBAUER, Y. ; WACHAU, A. ; KLEIN, A.: Chemical and electronic properties of the ITO/ Al_2O_3 interface. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009), Nr. 17, S. 3049–3054

KLEIN, A. ; KÖRBER, C. ; WACHAU, A. ; SÄUBERLICH, F. ; GASSENBAUER, Y. ; SCHAFRANEK, R. ; HARVEY, S. P. ; MASON, T. O.: Surface potentials of magnetron sputtered transparent conducting oxides. In: *Thin Solid Films* 518 (2009), Nr. 4, S. 1197–1203

KLEIN, A. ; KÖRBER, C. ; WACHAU, A. ; SCHAFRANEK, R. ; GASSENBAUER, Y. ;
SÄUBERLICH, F. ; RAO, G. V.: Surface properties of polycrystalline transparent con-
ducting oxides. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings* 1109 (2008), S.
B01–06

Konferenzbeiträge

European Ceramic Society Meeting, Limoges (Frankreich), 2013

Surface properties of SnO_2 : work function, band bending and oxygen exchange

Fuchs, A. ; Körber, C. ; Rachut, K. ; Wachau, A. ; Weidner, M. ; Harvey, S. P. ; Mason, T. O. ; Klein, A.

In situ conductivity, Hall mobility and carrier concentration relaxation measurements of ITO thin films

Hohmann, M. V. ; Wachau, A. ; Klein, A.

Solid State Ionics, Kyoto (Japan), 2013

In situ conductivity, Hall mobility and carrier concentration relaxation measurements of ITO thin films

Hohmann, M. V. ; Wachau, A. ; Klein, A.

EMRS Spring Meeting, Straßburg (Frankreich), 2013

Fermi level pinning of ALD- Al_2O_3

Fuchs, A. ; Bayer, T. J. M. ; Deuermeier, J. ; Wachau, A. ; Klein, A.

4th International Symposium on Transparent Conducting Materials (IS-TCM), Hersonissos (Griechenland), 2012

Al_2O_3 growth on TCO materials

Fuchs, A. ; Bayer, T. J. M. ; Wachau, A. ; Jaegermann, W. ; Klein, A.

Orientation dependent surface potentials of In_2O_3 and ITO

Hohmann, M. V. ; Gassmann, J. ; Wachau, A. ; Kühne, K. ; Klein, A. ; Ágoston, P. ; Albe, K.

Materials Science and Engineering, Darmstadt (Deutschland), 2012

Atomic layer deposition ALD of aluminum oxide (Al_2O_3) on tin doped indium oxide (ITO)

Bayer, T. J. M. ; Wachau, A. ; Klein, A.

Orientation dependent surface potentials of In_2O_3 and ITO

Hohmann, M. V. ; Gassmann, J. ; Wachau, A. ; Kühne, K. ; Klein, A. ; Ágoston, P. ; Albe, K.

TOEO7, Tokyo (Japan), 2011

Surface orientation dependence of the work function of In_2O_3

Hohmann, M. V. ; Wachau, A. ; Ágoston, P. ; Albe, K. ; Klein, A.

3rd International Symposium on Transparent Conducting Materials (IS-TCM), Hersonissos (Griechenland), 2010

TCO interfaces in CdTe thin film solar cells

Körber, C. ; Krishnakumar, V. ; Rachut, K. ; Fuchs, A. ; Gassmann, J. ; Wachau, A. ; Jaegermann, W. ; Klein, A.

7th Asian Meeting on Ferroelectricity and the 7th Asian Meeting on Electro-ceramics (AMF-AMEC), Jeju (Korea), 2010

Oxygen exchange and diffusion of indium- and tin-oxide TCOs

Wachau, A. ; Körber, C. ; Ágoston, P. ; Albe, K. ; Klein, A.

12th International Conference on Modern Materials and Technologies (CIMTEC), Montecatini Terme (Italien), 2010

Surface modification of ITO by Al_2O_3 for electrodes in polymer based OLEDs

Wachau, A. ; Bayer, T. J. M. ; Körber, C. ; Klein, A. ; Stegmaier, K. ; Melzer, C. ; von Seggern, H. ; Vilbrandt, N. ; Rehan, M.

Electroceramics, Trondheim (Norwegen), 2010

(Ba,Sr)TiO₃ tunable capacitors with Al_2O_3 barrier layer – Interface, electrical and dielectric properties

Li, S. ; Wachau, A. ; Schafraneck, R. ; Klein, A. ; Zheng, Y. ; Jakoby, R.

Energy level alignment and electric and dielectric properties of (Ba,Sr)TiO₃ with Sn-doped In₂O₃ (ITO) electrodes

Bayer, T. ; Ghinea, C. ; Li, S. ; Wachau, A. ; Schafraneck, R. ; Klein, A.

DPG 2010, Regensburg (Deutschland), 2010

Barrier heights, polarization switching and electrical fatigue in PZT ceramics with different electrodes

Chen, F. ; Schafraneck, R. ; Wachau, A. ; Zhukov, S. ; von Seggern, H. ; Glaum, J. ; Granzow, T. ; Klein, A.

(Ba,Sr)TiO₃ tunable capacitors with Al_2O_3 barrier layer

Li, S. ; Wachau, A. ; Schafraneck, R. ; Klein, A. ; Zheng, Y. ; Jakoby, R.

Energy level alignment and electric and dielectric properties of (Ba,Sr)TiO₃ with Sn-doped In₂O₃ (ITO) electrodes

Bayer, T. ; Ghinea, C. ; Li, S. ; Wachau, A. ; Schafraneck, R. ; Klein, A.

Joint Meeting of 12th International Meeting on Ferroelectricity & 18th IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, Xi'an (China), 2009

Energy band diagram and dielectric properties of tunable BST capacitors with Al_2O_3 barrier layers

Li, S. ; Zheng, Y. ; Arveux, E. ; Schafraneck, R. ; Wachau, A. ; Jakoby, R. ; Klein, A.

2nd International Symposium on Transparent Conductive Oxides (IS-TCOs), Hersonissos (Griechenland), 2008

Surface Modification of ITO by Al_2O_3

Wachau, A. ; Gassenbauer, Y. ; Klein, A.

Eidestattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

André Wachau

Potsdam, den 11. März 2015